

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 690 140 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.01.1996 Patentblatt 1996/01

(51) Int. Cl.⁶: C22C 19/05

(21) Anmeldenummer: 95107017.6

(22) Anmeldetag: 09.05.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Klöwer, Jutta, Dr.
D-58636 Iserlohn (DE)

(30) Priorität: 28.06.1994 DE 4422521

(74) Vertreter: Cohausz & Florack
D-40472 Düsseldorf (DE)

(71) Anmelder: Krupp VDM GmbH
D-58791 Werdohl (DE)

(54) Hochtemperatur-Knetlegierung

(57) Die Erfindung befaßt sich mit einer Hochtemperatur-Knetlegierung bestehend aus

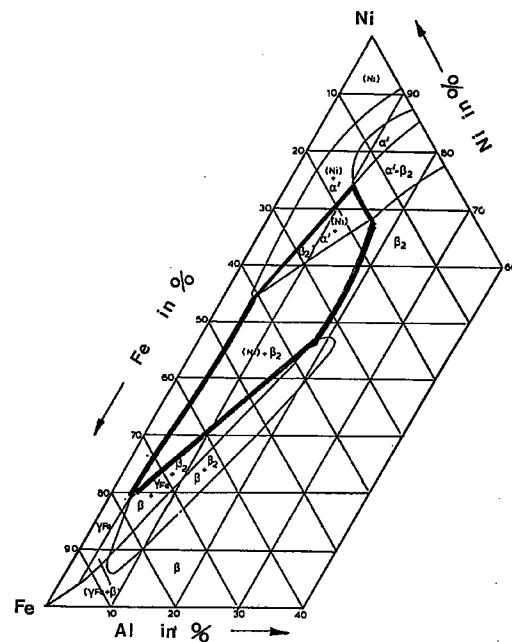
- < 0,05 C
- < 0,5 Si
- < 0,5 Mn
- 8,5 bis 11 Al
- < 0,02 P
- < 0,01 S
- 4 bis 10 Cr
- 23 bis 28 Fe
- 0,025 bis 0,2 Hf und/oder Seltene Erden und/oder

Zr

- < 0,5 Ti
- < 0,005 B

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Beimengungen und deren Verwendung zur Herstellung von Gegenständen für die Energietechnik und chemische Industrie, die bei Temperaturen zwischen 400 bis 1100 °C beständig sind gegen Sulphidierung, Aufkohlung und Oxidation.

Abb.1: Isothermer Schnitt durch das Dreistoffsystem Ni - Fe - Al bei 850°C



EP 0 690 140 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Hochtemperatur-Knetlegierung auf Nickelbasis, die Aluminium, Chrom, Eisen und Hafnium enthält. Eine solche umformbare, hitzebeständige Nickelbasislegierung ist durch CA 1.166.484 mit der Zusammensetzung 8 bis 25 % Cr, 2,5 bis 8 % Al und einem kleinen, aber effektiven Y-Gehalt, sowie mit insgesamt bis zu 15 % Hf und weiterer Elemente und bis 30 % Fe bekannt. Weiterhin sind unter anderem bis zu 20 % Co und bis zu 5 % Ti zugelassen. Vor ihrem bestimmungsgemäßen Einsatz in Brennöfen insbesondere als Auflagen für die zu brennenden keramischen Produkte, wobei Temperaturen bis 1220 °C auftreten können, wird diese Legierung noch einer geeigneten Wärmebehandlung zum Erzeugen eines Aluminiumoxidfilms unterzogen. Insgesamt ist diese bekannte Legierung darauf abgestellt, daß sie bei den hohen Brenntemperaturen die keramischen Artikel nicht beeinflußt. Für einen breiten Langzeiteinsatz im Anlagenbau ist diese für den genannten speziellen Einsatz optimierte Legierung wegen der speziellen Rahmenbedingungen aber weniger geeignet.

Mit der Obergrenze von 25 % Chrom liegt die vorstehende Legierung noch nahe den hochchromhaltigen Legierungen, bei denen die Schutzwirkung durch Chromoxide Bedeutung hat. So werden für Wärmetauscherrohre in Kohlevergasungsanlagen derzeit Legierungen vom Typ X1NiCrMoCuN 31 27 4 (deutsche Werkstoffnummer 1.4563) und X1NiCrMoCu 32 28 7 (1.4562) erprobt. Setzt man aber auf die Schutzwirkung der Chromoxide, so muß im Prozeßmedium genügend Sauerstoff für die Oxidbildung zur Verfügung stehen. Gerade in Anlagen der petrochemischen Industrie und der Energietechnik ist das jedoch nicht der Fall, so daß derzeit die zulässige Metalltemperatur von Wärmetauscherrohren und -wänden auf etwa 450 °C begrenzt werden muß, um eine unzulässige Aufschwefelung des Werkstoffes zu verhindern.

Sollen Prozeßtemperaturen erhöht werden, so werden Werkstoffe benötigt, die auch in sauerstoffarmen Atmosphären eine schützende Oxidschicht ausbilden können. Von besonderem Interesse sind hier hochaluminiumhaltige Legierungen, welche auch unter extremen Bedingungen dichte, stabile Al₂O₃-Schichten ausbilden können. Neue Nickelbasislegierungen mit hohen Aluminiumgehalten, beispielsweise mit 9 bis 12 % Al, 8 bis 15 % Cr, 9 bis 16 % Fe, 0,2 bis 1,5 % Zr, 0,2 bis 1,5 % Hf und 0,05 bis 0,2 % B (DE 3634635) sind für den Einsatz in der Energietechnik für Turbinenleitschaufeln vorgesehen. Sie sind als typische Gußlegierungen jedoch spröde und können nicht als Halbzeug in Form von Blech, Rohr oder Draht bereitgestellt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bekannten Nickelbasislegierungen bezüglich ihrer Beständigkeit gegen Aufkohlung und Aufschwefelung im Temperaturbereich von 400 bis 1100 °C weiterzuentwickeln, dabei ihre Oxidationsbeständigkeit und auch die Warm- und Kaltumformbarkeit zu erhalten.

Erfindungsgemäß wird daher eine Hochtemperatur-Knetlegierung mit feinkörnigem Duplexgefüge vorgeschlagen, die (in Masse %) aus

< 0,05 C

< 0,5 Si

< 0,5 Mn

8,5 bis 11 Al

< 0,02 P

< 0,01 S

4 bis 10 Cr

23 bis 28 Fe

0,025 bis 0,2 Hf und/oder Seltene Erden und/oder Zr

< 0,5 Ti

< 0,005 B

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Beimengungen besteht.

Auf die vorteilhafte Einengung der Analyse gemäß dem Unteranspruch sei verwiesen, nämlich auf eine Zusammensetzung mit

< 0,05 C

< 0,5 Si

< 0,5 Mn

9 bis 11 Al

< 0,02 P

< 0,01 S

8 bis 10 Cr

25 bis 28 Fe

0,05 bis 0,15 Hf und/oder Seltene Erden und/oder Zr

< 0,5 Ti

< 0,005 B

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Beimengungen.

Die erfindungsgemäße Legierung zeichnet sich durch ein feinkörniges Duplexgefüge aus. Bei einer der Phasen handelt es sich um einen ungeordneten kubisch flächenzentrierten Ni,Fe,Al,Cr-Mischkristall, die zweite Phase ist eine kubisch raumzentrierte B2-geordnete unterstöchiometrische intermetallische Phase.

Die erfindungsgemäße Legierung ist schmied- und walzbar, sowie schweißbar und ermöglicht den Einsatz in kohlenstoff- und schwefelhaltigen Prozeßgasen auch bei Temperaturen oberhalb von 750 °C.

Tabelle 1 zeigt beispielhaft einige Analysen der erfindungsgemäßen Legierung (Analysen A bis F) sowie Legierungen (G,H,I) von zu Vergleichszwecken herangezogenen, außerhalb der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegenden Chargen. Die rechte Spalte zeigt die hohe Beständigkeit der erfindungsgemäßen Legierungen A bis F in korrosiver Atmosphäre bei 1100 °C.

Zum Einfluß der Legierungselemente Nickel, Eisen und Aluminium zeigt die Abb. 1 einen isothermen Schnitt durch das Dreistoffsystem Fe-Ni-Al bei 850°C. Konventionelle Hochtemperatur-Knetlegierungen des Typs 1.4958 (X5NiCrAlTi3120) liegen im Einphasengebiet (Ni). Zweiphasige (Ni)+ α' Legierungen mit Aluminiumgehalten über 5 % sind typisch für die Turbinenschaufel-Feingußlegierungen; diese zweiphasigen Legierungen sind jedoch spröde und weder schmiedbar noch walzbar. Einphasige Legierungen sind warmspröde und anfällig für Sulphidierung.

Wie Abbildung 1 zu entnehmen ist, liegt die erfindungsgemäße Legierung mit 10 % Aluminium und etwa 55 bis 60% Nickel in der Nähe der Grenze zwischen dem Zweiphasengebiet (Ni)+ β_2 und dem Dreiphasengebiet (Ni)+ β_2 + α' . Bei der β_2 -Phase handelt es sich um eine kubisch raumzentrierte, B2-geordnete intermetallische Ni(Fe)Al-Verbindung; die Phase (Ni) ist ein ungeordneter, kubisch flächenzentrierter Mischkristall. In bestimmten Temperaturbereichen kann feinverteilt die intermetallische, L12-geordnete α' -Phase als dritter Gefügebestandteil vorliegen.

Auch Legierungen dieser Phasengebiete sind üblicherweise spröde und nur als Gußlegierungen oder pulvermetallurgisch herstellbar. Ein Beispiel mit 2-20% Aluminium, höheren Chrom-Eisen- und Wolframgehalten und einem extrem hohem Gehalt des an sich unzulässigen, versprödend wirkenden Sauerstoffes von 0,1-3% ist in DE 1812144 beschrieben. Nun hat es sich aber überraschenderweise gezeigt, daß (Ni)+ β_2 -Legierungen bzw. (Ni)+ β_2 + α' -Legierungen sowohl kalt- als auch warmumformbar sind, wenn die Legierungszusammensetzung so eingestellt wird, daß der Anteil der (Ni)-Phase und der β_2 -Phase jeweils etwa 50 % betragen. Dies wird mit einem Aluminiumgehalt von 10 % + 1 % erreicht. Um ein gutes Umformvermögen zu gewährleisten, muß das Eisen/Nickel-Verhältnis genau eingestellt werden. Wie Abbildung 2 zu entnehmen ist, ist die beste Schmied- und Warmwalzbarkeit gegeben, wenn der Eisengehalt etwa 26 % beträgt. Bei der Eintragung der Beispiellegerungen in das Diagramm wurde zugrunde gelegt, daß Chrom etwa zur Hälfte die Gitterplätze des Eisens und zur Hälfte die Gitterplätze des Nickels besetzt. Bei Eisengehalten unter 20 % ist eine deutliche Abnahme des Umformvermögens feststellbar; zu hohe Eisengehalte reduzieren Oxidationsbeständigkeit und das Umformvermögen.

Abbildung 3 zeigt die Aufkohlungsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Legierung im Vergleich mit der des Werkstoffes 1.4958 und des Werkstoffes 1.4877. Die gute Aufkohlungsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Legierung resultiert aus dem hohen Aluminiumgehalt. Um die schützenden Aluminiumoxidschichten auch über lange Einsatzzeiten hinweg aufrechtzuerhalten, ist ein Aluminiumgehalt von etwa 10 % günstig. Wie Tabelle 2 anhand der Ergebnisse aus Versuchen in einer H₂S-haltigen, aufschwefelnden Kohlevergasungsatmosphäre bei 750°C zeigt, ist der Korrosionsan-

griff der erfindungsgemäßen Legierung durch Sulphidierung marginal.

Werkstoff	Innere Korrosion in μm	Schichtdicke in μm	Massenänderung g in g/m^2	Korrosionsangriff in mm/Jahr (extrapoliert)
1.4958	200	50	172	1,5
1.4877	150	120	64	1,7
Erfindungsge m. Legierung, Beispiel C	-	12	16	<0,1

Tabelle 2: Massenänderung durch Schwefelaufnahme und metallographisch bestimmter Korrosionsangriff nach 2000-stündiger Auslagerung in einer Kohlevergasungs-atmosphäre mit 0,3 % H_2S bei 750°C

Die ausgezeichnete Sulphidierungsbeständigkeit in sauerstoffhaltigen und sauerstoffarmen Medien wird durch die Kombination aus hohen Chrom- und hohen Aluminiumgehalten erzielt. Wie Abb. 4 zeigt, ist für eine hohe Beständigkeit gegen Aufschwefelung in H_2S -haltigen Gasen ein Mindest-Chromgehalt erforderlich. Wird der Chromgehalt jedoch über 10 % erhöht, so ist eine deutliche Verringerung des Umformvermögens feststellbar. Aus diesen Gründen wird der Chromgehalt auf 10 % begrenzt.

Da Bauteile in der Prozeßtechnik oft auf der dem Prozeßmedium abgewandten Seite dem Luftsauerstoff bei hohen Temperaturen ausgesetzt sind, wird von den in der Prozeßtechnik eingesetzten Werkstoffen meist auch eine hohe Oxidationsbeständigkeit verlangt. Das bedeutet, daß der Werkstoff stabil sein muß gegen innere Oxidation sowie gegen Abplatzen schlechthaltender Oxidschichten. Eine gute Haftung der schützenden Oxidschichten wird erzielt durch das Zulegieren von 0,1 % Hafnium zu der erfindungsgemäßen Legierung. Die gute Oxidationsbeständigkeit dieser Legierung und der günstige Einfluß des Hafniums ist aus Abb. 5 ersichtlich. In diesem Diagramm ist die Massenänderung bei 1100°C an Luft, gemessen im zyklischen Oxidationsversuch mit einem 24-Stunden-Zyklus, als Funktion der Auslagerungszeit dargestellt. Eine Zunahme der Masse bedeutet eine Sauerstoffaufnahme, eine Abnahme der Masse deutet darauf hin, daß schlechthaltende Oxidschichten abplatzen. Während die beiden Legierungen 1.4958 und 1.4877 ebenso wie die erfindungsgemäße Legierung ohne Zusatz von Hafnium bei 1100°C an Luft eine deutliche Abnahme der Masse durch Abplatzungen aufweisen, bleibt die hafniumlegierte erfindungsgemäße Legierung stabil. Der Hafniumgehalt darf jedoch 0,2 % nicht überschreiten, da dann die Gefahr der Bildung innerer Hafniumoxide besteht, was zu einer Versprödung des Werkstoffes führen würde.

Die hohe Oxidationsbeständigkeit dieser Legierung macht sie auch sehr geeignet für eine Verwendung als Heizleiterwerkstoff im Industrieofenbau und in anderen Anwendungen, beispielsweise als Alternative zu den schwierig zu verarbeitenden hochlegierten ferritischen Eisen-Chrom-Aluminium-Werkstoffen.

Aus dem gleichen Grund werden die Gehalte an Silizium und Titan auf 0,5 % begrenzt. Beide Elemente können in höherer Konzentration durch Bildung intermetallischer Phasen versprödend wirken. Mangan hat einen ungünstigen Einfluß auf die Oxidationsbeständigkeit und wird aus diesem Grund ebenfalls auf einen Maximalwert von 0,5 % begrenzt.

Die Gehalte an Phosphor und Schwefel sollten so gering wie möglich gehalten werden, da beide Elemente sowohl die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit verringern als auch durch Verringerung der Korngrenzenkohäsion den interkristallinen Sprödbruch begünstigen können.

Sauerstoff wirkt versprödend und sollte aus diesem Grunde auf ein Minimum beschränkt werden. Auch Kohlenstoff wirkt versprödend und wird aus diesem Grund auf 0,05 % begrenzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Legierung kann sowohl durch Blockguß als auch durch Strangguß nach Erschmelzung im Vakuuminduktionsofen oder offener Erschmelzung erfolgen. Die Warmformgebung erfolgt durch Warmwalzen oder Schmieden, die Kaltformgebung durch Walzen. Die Gefügeeinstellung erfolgt durch eine Rekristallisationsglühung bei einer Temperatur oberhalb von 1000°C ; bei geringeren Glühtemperaturen ist keine vollständige Rekristallisation des Gefüges gewährleistet. Nach dem Glühen liegt ein sehr feinkörniges, gleichmäßiges Duplexgefüge

vor, wie es in Abb. 6 dargestellt ist. Die an diesem Gefüge ermittelten mechanischen Eigenschaften sind in Abbildung 7 beispielhaft dargestellt. Die Zugfestigkeit und die Rp0,2-Dehngrenze liegen im gesamten Temperaturbereich deutlich über den am Werkstoff 1.4958 gemessenen Werten. Die Bruchdehnung erreicht bei Raumtemperatur die Werte hochwarmfester ferritischer Stähle; sie nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei Temperaturen oberhalb von 1150°C ist
5 der Werkstoff sehr gut warmumformbar. Abhängig von den Abkühlbedingungen kann im Gefüge feinverteilt eine dritte Phase vorliegen. Durch entsprechende Wahl von Wärmebehandlungstemperatur und Abkühlgeschwindigkeit können die mechanischen Eigenschaften in einem weiten Bereich variiert werden.

Das Hafnium kann ganz oder teilweise durch Seltene Erden wie beispielsweise Cer, Lanthan, Mischmetall oder auch Yttrium ersetzt werden. Darüber hinaus ist es auch möglich, Zirkonium anstelle dieser Elemente zu verwenden.

10 Die erfindungsgemäße Legierung eignet sich hervorragend zur Herstellung von Gegenständen, die bei Temperaturen zwischen 400 und 1100 °C beständig gegen Sulphidierung, Aufkohlung und Oxidation sein müssen, nämlich für den Einsatz in Kraftwerken und in der chemischen und petrochemischen Industrie.

Die mit der erfindungsgemäßen Legierung im Hochtemperaturteil solcher energietechnischer oder chemischer Anlagen eingesetzten Anlagenteile, die auch geschweißt sein können, zeichnen sich durch hohe Beständigkeit gegen
15 Aufkohlung und Aufschwefelung auf. Da diese Anlagenteile, wie Rohre und Kesselwände oft an der dem Prozeßgas abgewandten Seite dem Luftsauerstoff ausgesetzt sind, kommt auch ihre gute Oxidationsbeständigkeit zum Tragen. Auch die bei regelmäßigen Temperaturen zwischen 400 und 1000 °C geforderte Warmfestigkeit ist gegeben und bei

20

25

30

35

40

45

50

55

1100 °C noch ausreichend.

Tabelle 1: Legierungsbeispiele

Bsp.	Chem. Zusammensetzung in %											Schmiedbar?	Massenänderung nach 1000 h bei 1100 °C in g/m ² *
	Ni	Fe	Al	Cr	Hf	C	Si	Ti	Mn	P	S		
A	55,8	26	10	8	0,11	0,005	0,03	0,01	0,03	0,003	0,002	JA	+ 8,5
B	"58,8	23	10	8	0,10	0,004	0,04	0,01	0,04	0,002	0,002	JA	+ 4,15
C	"54,9	26	10,8	8	0,12	0,007	0,03	0,01	0,04	0,004	0,002	JA	+ 10,4
D	"55,9	27	10,8	6	0,11	0,008	0,10	0,01	0,06	0,005	0,002	JA	+ 10,9
E	"57,6	25	9,1	8	0,13	0,009	0,07	0,01	0,04	0,002	0,002	JA	+ 13,3
F	"62,6	23	10,1	4	0,11	0,010	0,03	0,02	0,03	0,002	0,002	JA	+ 12,9
G	"62,8	20	9	8	-	0,007	0,11	0,02	0,02	0,002	0,002	NEIN	- 950
H	"48,7	24	8	19	0,11	0,006	0,09	0,01	0,04	0,004	0,002	BEDINGT	- 15,9
I	"56,9	25	10	8	-	0,005	0,03	0,01	0,03	0,003	0,002	BEDINGT	- 6
1.4877	33	Rest	-	27	-	0,025	<0,3	0,06	-	0,02	0,002	JA	-1180

*Negative Zahlen bedeuten, daß Korrosionsprodukte bereits abplatzen

Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Knetlegierung mit feinkörnigem Duplexgefüge bestehend (in Masse %) aus
- 5 < 0,05 C
 < 0,5 Si
 < 0,5 Mn
 8,5 bis 11 Al
 < 0,02 P
 < 0,01 S
- 10 4 bis 10 Cr
 23 bis 28 Fe
 0,025 bis 0,2 Hf und/oder Seltene Erden und/oder Zr
 < 0,5 Ti
 < 0,005 B
- 15 Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Beimengungen.
2. Hochtemperatur-Knetlegierung nach Anspruch 1, bestehend (in Masse %) aus
- 20 < 0,05 C
 < 0,5 Si
 < 0,5 Mn
 9 bis 11 Al
 < 0,02 P
 < 0,01 S
- 25 8 bis 10 Cr
 25 bis 28 Fe
 0,05 bis 0,15 Hf und/oder Seltene Erden und/oder Zr
 < 0,5 Ti
 < 0,005 B
- 30 Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Beimengungen.
3. Verwendung der Legierung nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Gegenständen, die bei Temperaturen
Zwischen 400 und 1100 °C beständig sind gegen Sulphidierung, Aufkohlung und Oxidation.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

Abb.1: Isothermer Schnitt durch das Dreistoffsystem Ni - Fe - Al bei 850°C

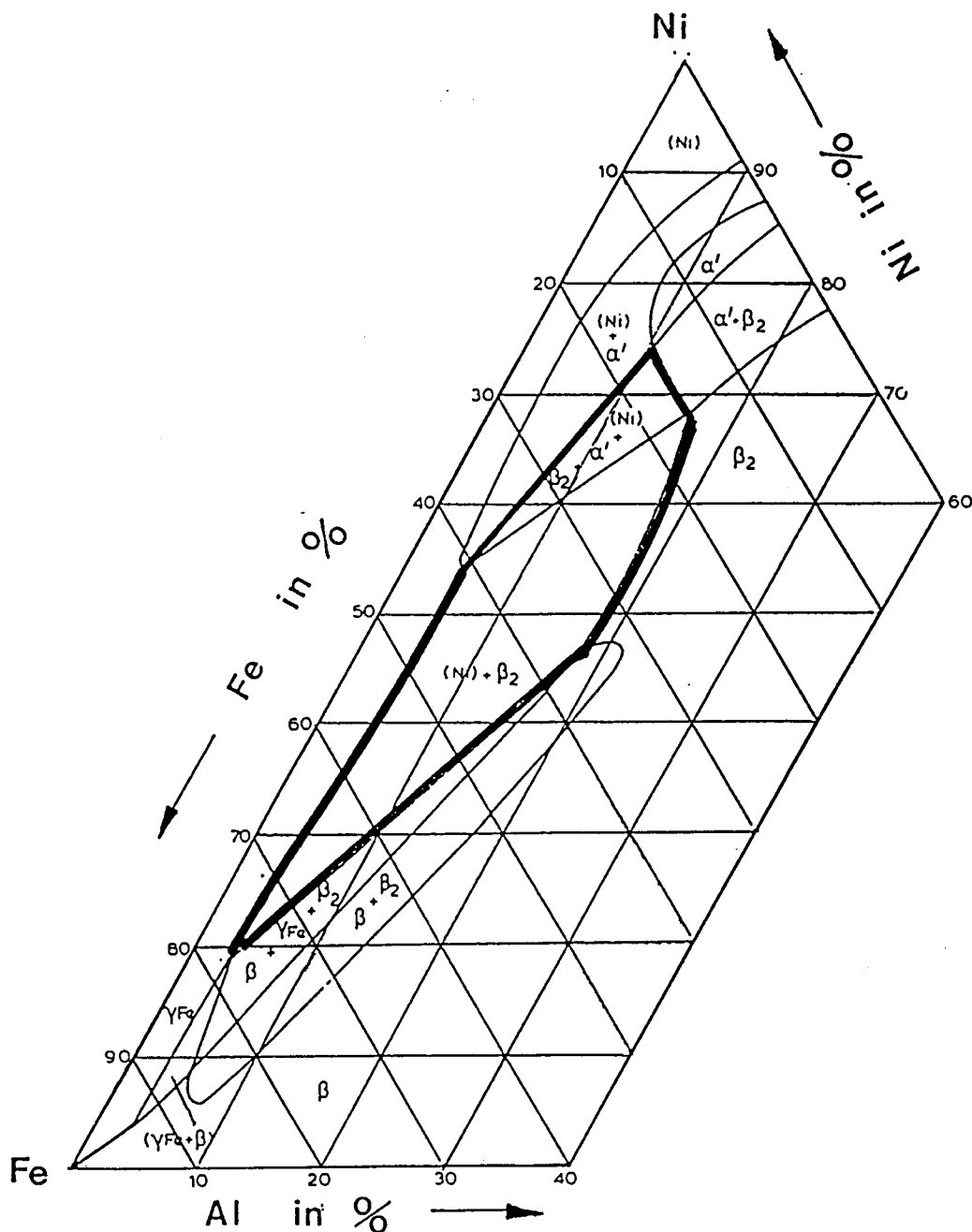


Abb.2: Ergebnisse der Schmiedeversuche an Ni-Fe-Al-Legierungen. Das Umformvermögen ist in einem isothermen Schnitt durch das Dreistoffsystem Ni-Fe-Al bei 850°C eingetragen

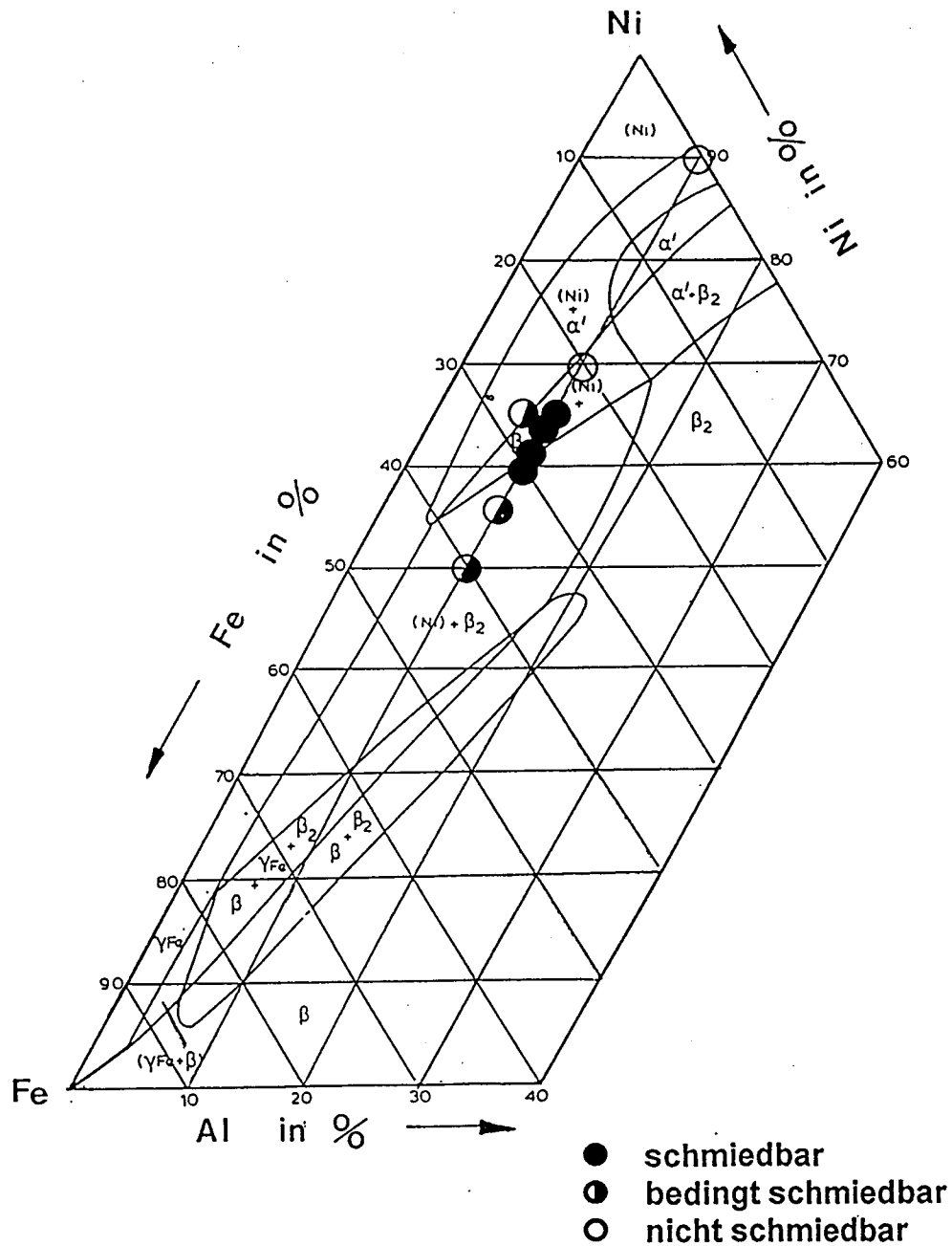
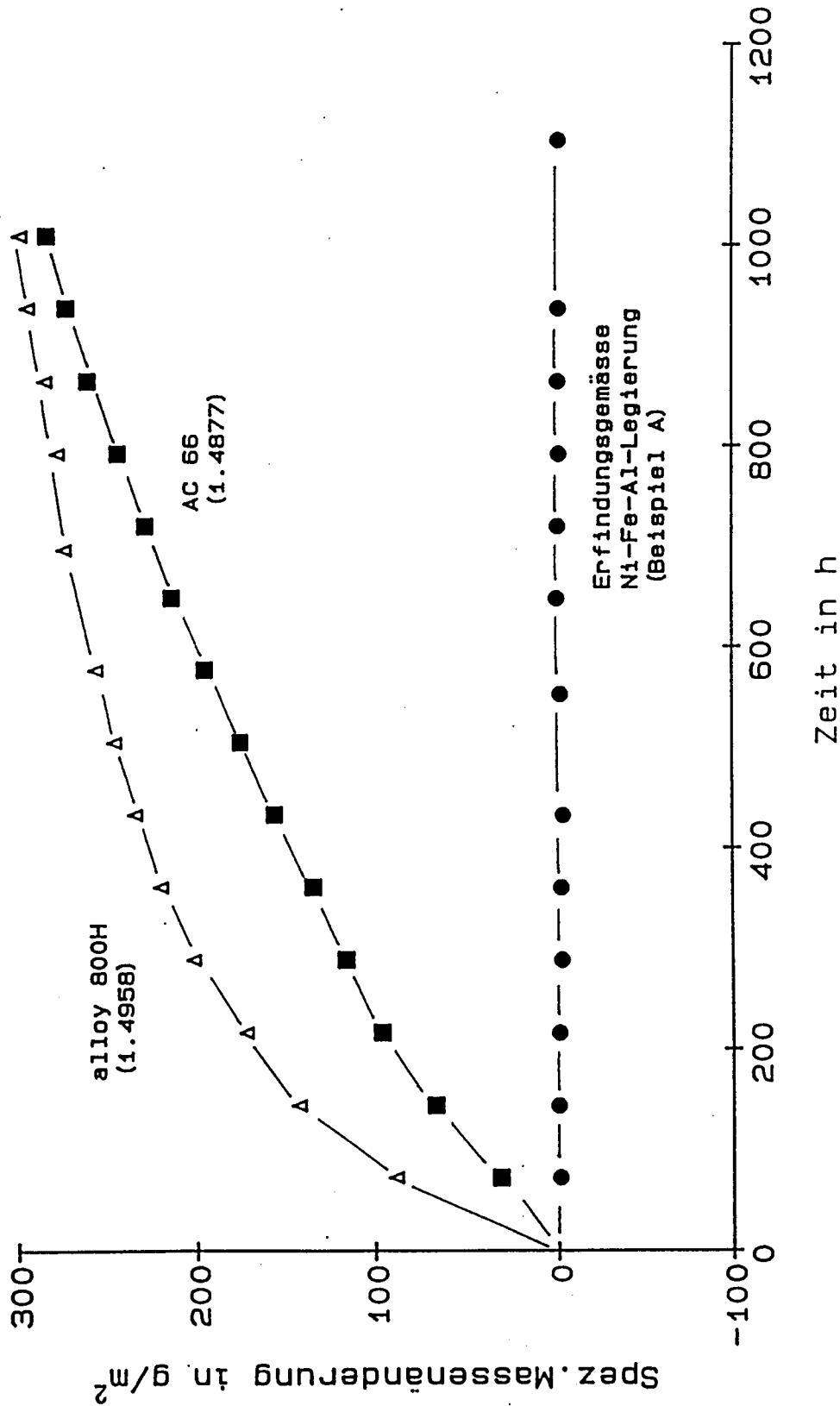


Abb.3: Kohlenstoffaufnahme von Hochtemperaturwerkstoffen nach Auslagerung in Methan-Wasserstoff-Gas bei 1000°C als Funktion der Zeit



**Abb.4: GEFÜGE VON Ni - Fe - Al - Cr LEGIERUNGEN NACH 1000 STUNDEN
IN KOHLEVERGASUNGSMOSPHERE BEI 600°C**

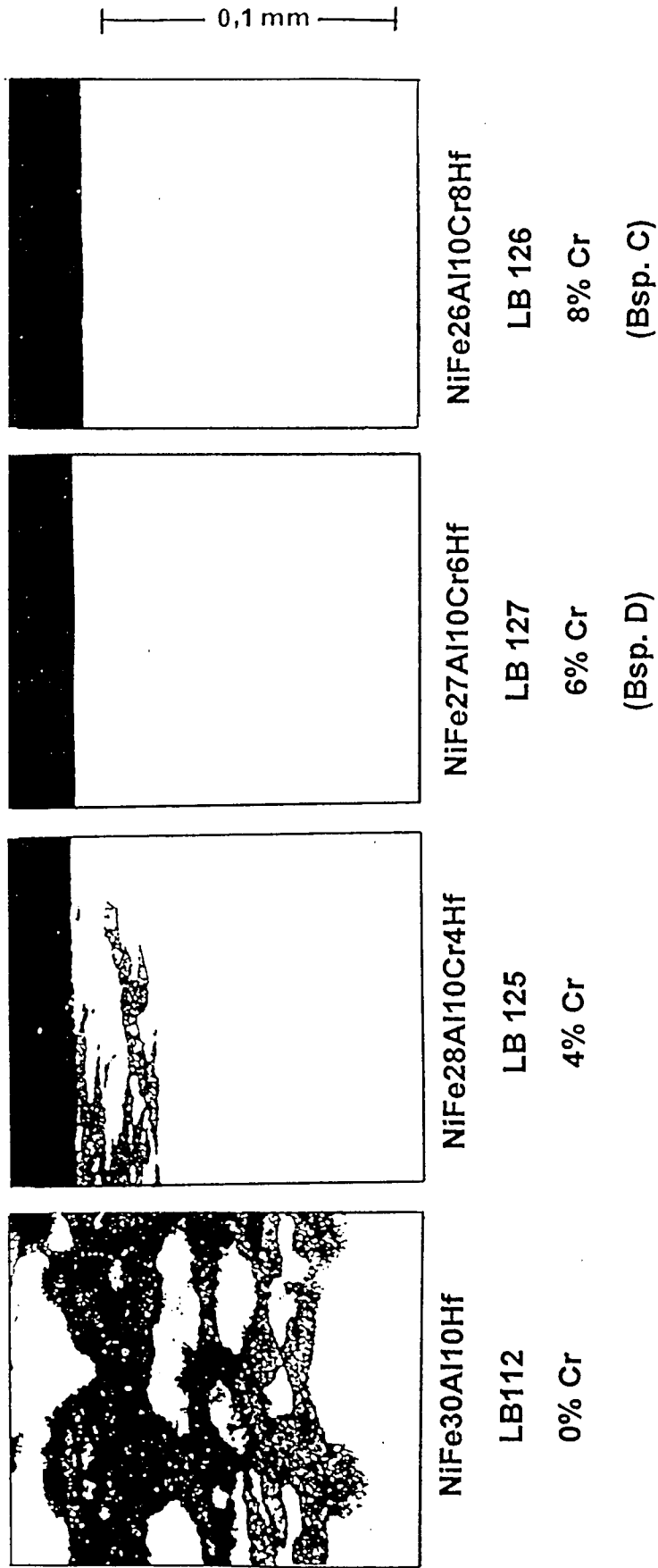


Abb. 5: Oxidationsverhalten der Legierung Nicrofer 6009 Al10
 im Vergleich mit AC 66 (1.4877), Alloy 800H (1.4958)
 und einer hafniumfreien Ni-Fe-Al-Legierung

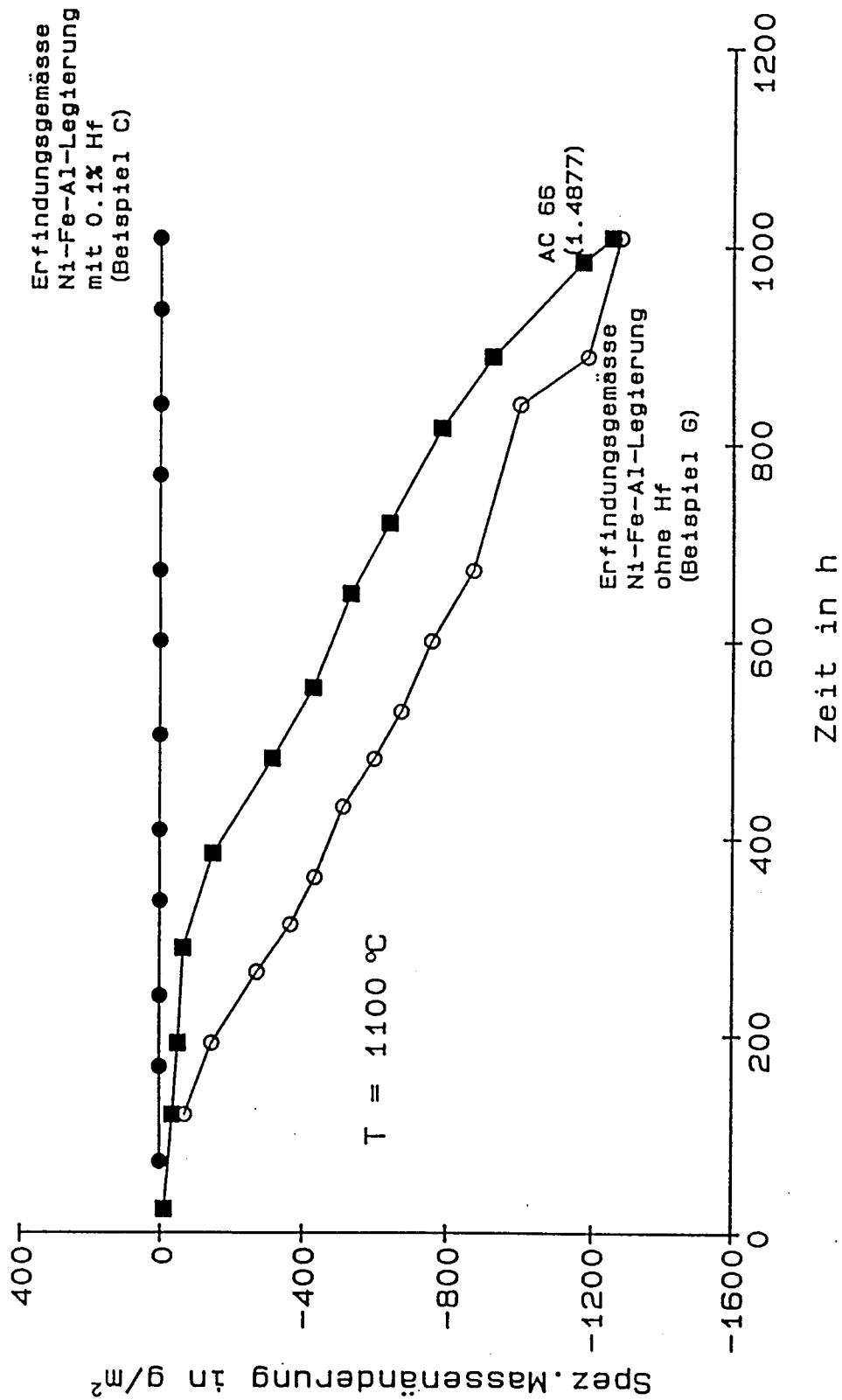
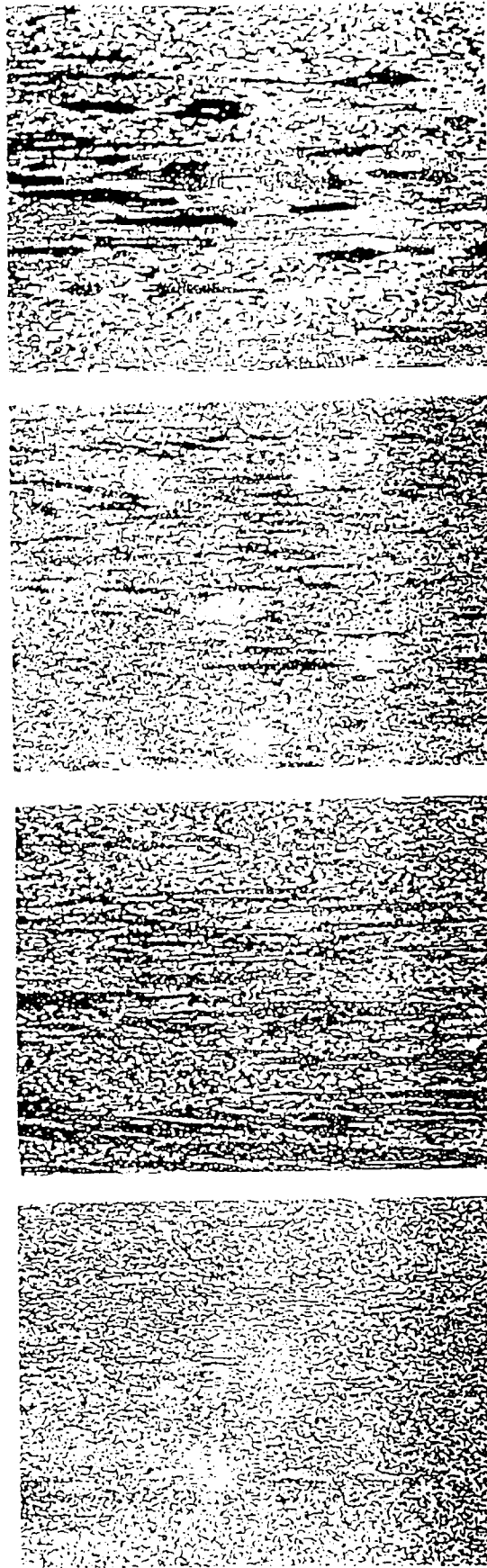


Abb.6: GEFÜGE DER LEGIERUNG Ni - Fe - 26 - Al10 Cr8 NACH DEM KALTWALZEN (Beispiel A)



0,1 mm

kaltgewalzt

+geglüht

1200°C / 1h

kaltgewalzt

+geglüht

1000°C / 1h

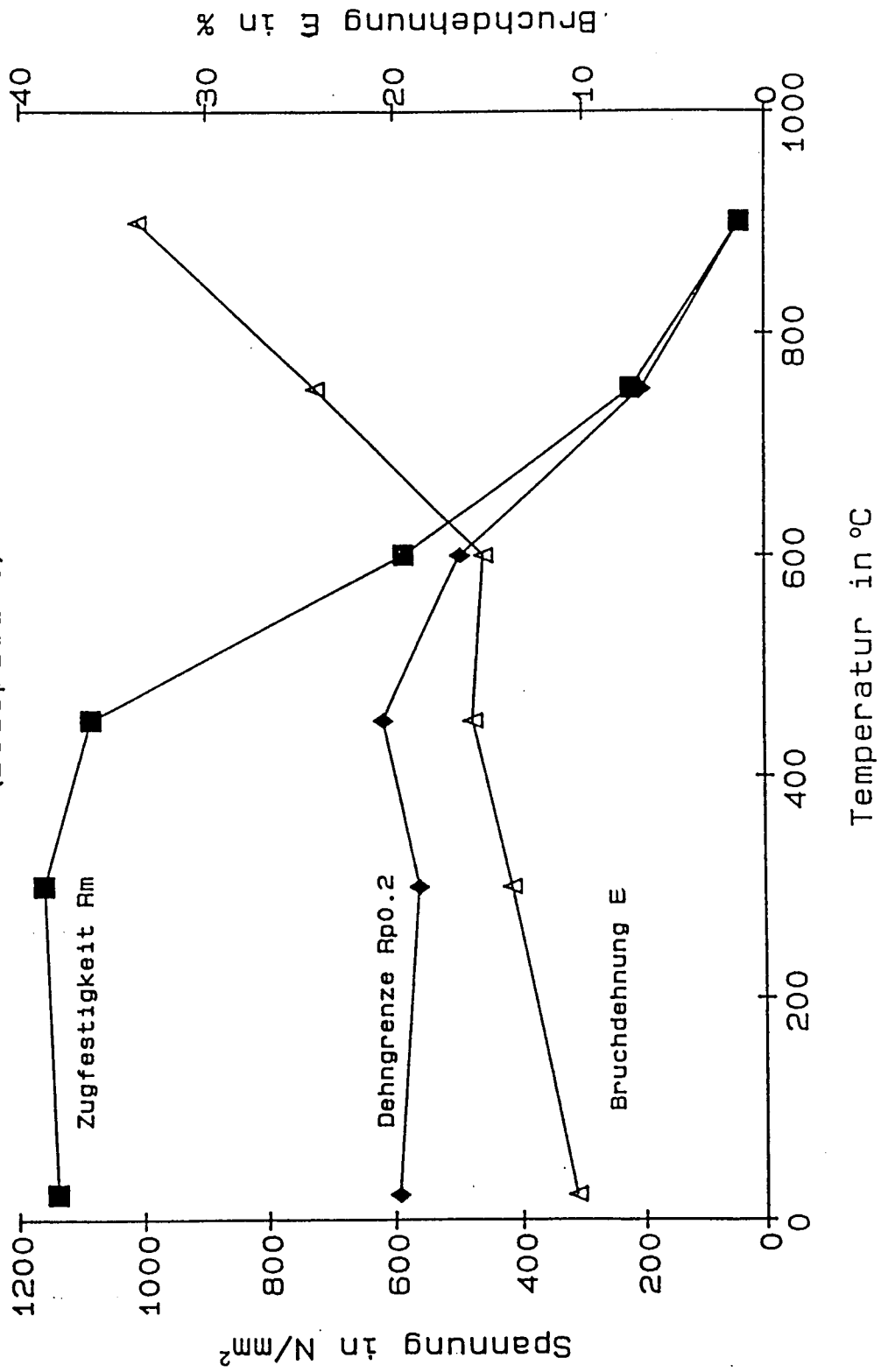
kaltgewalzt

+geglüht

800°C / 1h

kaltgewalzt

Abb.7: Mechanische Eigenschaften der erfindungsgemässen Ni-Fe26-Al10-Cr8-Legierung als Funktion der Temperatur (Beispiel C)





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 7017

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US-A-4 054 469 (GENERAL ELECTRIC CO.) 18. Oktober 1977 *Tafel 1 und Anspruch 1 und 5*	1-3	C22C19/05
A, D	US-A-4 839 140 (UNITED STATES DEP. OF ENERGY) 13. Juni 1989 *Tafel 1, 2 und Ansprüche*	1-3	
A	CONFERENCE: IN SITU COMPOSITES-II, 1975 US, Seiten 67-75, JACKSON, M.R. 'The Nickel-Chromium-Aluminium-Iron (gamma-Beta) Eutectic System'	1-3	
A	EP-A-0 531 775 (KRUPP VDM) 17. März 1993 *Beispiele und Ansprüche*	1-3	
A	EP-A-0 386 730 (VDM NICKEL-TECHNOLOGIE AG) 12. September 1990 *Beispiele und Ansprüche*	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 9. Oktober 1995	Prüfer Badcock, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)