

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/104417 A1

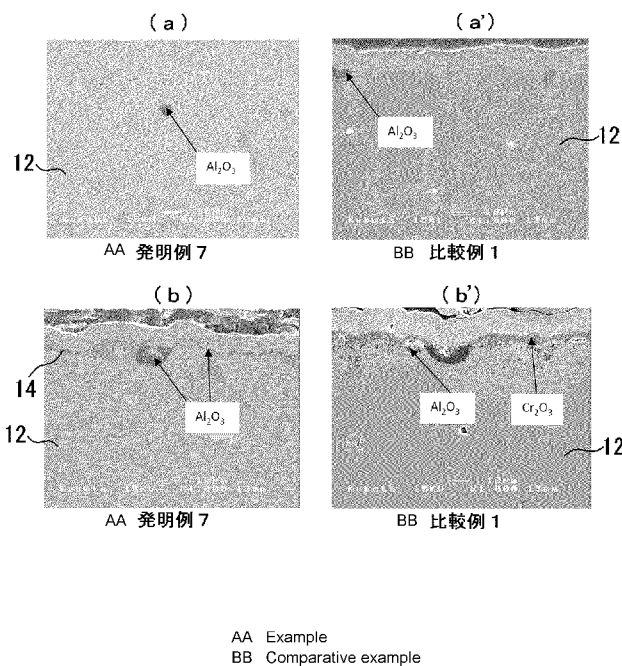
- (51) 国際特許分類:  
C22C 19/05 (2006.01) B22D 13/02 (2006.01)  
C22C 30/00 (2006.01) B22D 13/06 (2006.01)  
C22C 38/00 (2006.01) B22D 13/10 (2006.01)  
C22C 38/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085655
- (22) 国際出願日: 2015年12月21日(21.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-265938 2014年12月26日(26.12.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クボタ (KUBOTA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5568601 大阪府大阪市浪速区敷津東1丁目2番47号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 橋本 国秀 (HASHIMOTO Kunihide); 〒5738573 大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株式会社クボタ枚方製造所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 丸山国際特許事務所 (MARUYAMA & CO.); 〒5400026 大阪府大阪市中央区内本町2丁目1番13号 住友生命・大西ビル10階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HEAT-RESISTANT PIPE HAVING ALUMINA BARRIER LAYER

(54) 発明の名称: アルミナバリア層を有する耐熱管



AA Example  
BB Comparative example

(57) Abstract: The present invention provides a heat-resistant pipe having an alumina barrier layer whereby a decrease in mechanical characteristics such as creep rupture strength or tensile ductility can be prevented while an alumina barrier layer is satisfactorily formed on the inside surface of the pipe. The heat-resistant pipe pertaining to the present invention is used for hydrocarbon pyrolysis and has an alumina barrier layer including Al oxide on the inside surface of a pipe body, the Al content on the inside-diameter side of the pipe body being greater than the Al content on the outside-diameter side thereof. The Al content on the inside-diameter side of the pipe body is preferably at least twice the Al content on the outside-diameter side. The Al content on the inside-diameter side of the pipe body is preferably at least 1.3% greater in terms of mass% than the Al content on the outside-diameter side.

(57) 要約: 本発明は、アルミナバリア層を管内面に良好に形成しつつ、クリープ破断強度や引張延性等の機械的特性の低下を防ぐことのできるアルミナバリア層を有する耐熱管を提供する。本発明に係る耐熱管は、炭化水素の熱分解に用いられる、管本体の内面にAl酸化物を含むアルミナバリア層を有する耐熱管であって、前記管本体は、内径側のAl含有量が、外径側のAl含有量よりも多い。前記管本体は、内径側のAl含有量が、外径側のAl含有量の2倍以上とすることが望ましい。前記管本体は、内径側のAl含有量が、外

径側のAl含有量に比して、質量%にて1.3%以上多くすることが望ましい。

WO 2016/104417 A1

## 明 細 書

発明の名称： アルミナバリア層を有する耐熱管

### 技術分野

[0001] 本発明は、アルミナバリア層を有する耐熱管に関するものであり、より具体的には、管内面に安定な構造のアルミナバリア層を有する耐熱管に関するものである。

### 背景技術

[0002] エチレンやプロピレン製造用の反応管や炭化水素の熱分解に用いられる分解管などの耐熱管は、高温雰囲気に曝されるため、高温強度にすぐれるオーステナイト系の耐熱合金が用いられている。

[0003] この種オーステナイト系耐熱合金では、高温雰囲気での使用中に母材に含まれる成分（C r、S i、A l、F e等）の一部が酸化されて表面に金属の酸化物層が形成され、この酸化物層がバリアとなって、母材がさらに酸化されることを抑制する。

[0004] しかし、これら金属酸化物層としてC r酸化物（主にC r<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（クロミア）からなる）が形成されてしまうと、酸化物の緻密性が低いため、酸素や炭素の侵入防止機能が十分ではなく、高温雰囲気下で母材が内部酸化を起し、酸化物層が肥大化する。また、肥大化した酸化物層は、加熱と冷却の繰り返しサイクルにおいて剥離し易く、剥離に到らない場合であっても、外部雰囲気からの酸素や炭素の侵入防止機能が十分でないから、酸化物層を通過して母材に内部酸化や浸炭を生じる不都合がある。

[0005] そこで、浸炭や内部酸化を生じないように、有益な酸化物層であるアルミナ（A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を形成させるため、一般的なオーステナイト系耐熱合金よりもA lの含有量を増やすことが行われている。A lの酸化物は、緻密性が高く、酸素や炭素を透過し難いことが知られており、アルミナ（A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を主体とする酸化物の層（所謂「アルミナバリア層」）を管内面に形成することが提案されている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭52-78612号公報  
特許文献2：特開昭57-39159号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0007] A1含有量を多くすることで、アルミナバリア層によるバリア機能の向上は期待できる。しかしながら、A1はフェライト生成元素であるため、含有量が多くなると、耐熱管のクリープ破断強度や引張延性等などの機械的特性の低下をきたすという問題や、溶接性の低下という問題がある。
- [0008] 本発明は、アルミナバリア層を管内面に良好に形成しつつ、クリープ破断強度や引張延性等の機械的特性に優れた耐熱管を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明に係る耐熱管は、  
炭化水素の熱分解に用いられる、管本体の内面にA1酸化物を含むアルミナバリア層を有する耐熱管であって、  
前記管本体は、内径側のA1含有量が、外径側のA1含有量よりも多い。
- [0010] なお、外径側とは図1に示す耐熱管の断面肉厚の外周方向側、内径側とは内周方向側をいい、断面肉厚の中心付近を厚さ方向中央（中径側）とする。
- [0011] 前記管本体は、内径側のA1含有量が、外径側のA1含有量の2倍以上とすることが望ましい。
- [0012] また、前記管本体は、内径側のA1含有量が、外径側のA1含有量に比して、質量%にて1.3%以上多くすることが望ましい。

#### 発明の効果

- [0013] 本発明のアルミナバリア層を有する耐熱管によれば、管本体の内径側のA1含有量を外径側のA1含有量よりも多くしているので、熱処理を実施する

ことにより管本体の内面にアルミナバリア層を良好に形成することができる。従って、炭化水素の熱分解において高温の炭化水素ガスと接触する管内面に、すぐれた耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性等を具備できる。

[0014] 一方、管本体の外径側はAl含有量が少ないため、Al含有によるクリープ破断強度、引張延性等の機械的特性の低下を防ぐことができる。また、管本体の外径側のAl含有量を少なくしたことで、管外径側の溶接性の低下を防ぐことができる。

[0015] 従って、本発明のアルミナバリア層を有する耐熱管は、管内面にアルミナ( $Al_2O_3$ )を主体とする酸化物層が形成されて耐酸化性や耐浸炭性等が向上し、同時にクリープ破断強度等の機械的特性に優れた管本体を備えているため、高温環境下で使用される加熱炉への適用が好適である。

[0016] 加えて、本発明のアルミナバリア層を有する耐熱管は、管本体の内径側のAl含有量を多くしたことで、操業中等にたとえ管内アルミナバリア層が一部剥離したとしても、含有しているAlの作用により、そのアルミナバリア層の再生を良好に行なうことができる。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るアルミナバリア層を具える耐熱管とその断面図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係るアルミナバリア層を具える耐熱管を製造する遠心力鑄造装置の説明図である。

[図3]図3は、発明例と比較例のアルミナバリア層の再生状態を示すSEM写真であって、図3(a)及び図3(a')は夫々発明例7と比較例1のアルミナバリア層の剥離処理後のSEM写真、図3(b)及び図3(b')は夫々発明例7と比較例1のアルミナバリア層の再生処理後のSEM写真である。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の耐熱管は、エチレン製造用反応管や炭化水素の熱分解用分解管な

どとして使用され、たとえば、エチレン等の炭化水素製造用の加熱炉に配備される。

[0019] 図1に示すように、本発明の耐熱管10は、管本体12の内面にアルミナを主体とするA1酸化物を含むアルミナバリア層14が形成されている。耐熱管10は、たとえば、内径30mm~300mm、長さ1000mm~6000mm、肉厚5mm~30mmとすることができる。もちろん、これら寸法に限定されるものではない。

[0020] <遠心力鑄造>

耐熱管10は、図2に示すような遠心力鑄造装置20によって製造することができる。遠心力鑄造装置20は、鑄造機ローラー21、21によって高速回転する円筒状の金枠22を具え、合金溶湯23を取鍋24から鑄込桶25を介して金枠22に注湯する構成を例示できる。

[0021] そして、本発明の耐熱管10は、管本体12の内径側(図1参照)のA1含有量を、外径側(同)のA1含有量よりも多くなるようにしたことを特徴としている。

[0022] 本発明の耐熱管は、管本体の内径側のA1含有量を外径側のA1含有量よりも多くするために、鑄込桶から金枠に注湯される合金溶湯をについて、A1含有量を経時的に変化させることで製造することができる。たとえば、注湯時間を前半、中盤、後半に分け、鑄込み前半の合金溶湯中に比して、鑄込み中盤及び/又は後半の合金溶湯のA1含有量を多くすることで製造することができる。鑄込みの前半、中盤、後半とは、たとえば注湯時間を略3等分することで設定できる。もちろん、注湯時間を鑄込みの前半と後半に分けて、鑄込み後半の合金溶湯のA1含有量を多くしてもよい。

[0023] また、鑄込桶内の合金溶湯のA1含有量の調整は、たとえば、A1含有量の少ない又はA1を含有していない合金溶湯の入った取鍋と、A1含有量の多い合金溶湯の入った取鍋を準備することで実施できる。また、取鍋又は鑄込桶の中へ鑄込み中盤又は後半に溶融A1を杓などで直接接種してもよいし、取鍋にA1又はA1合金塊を投入してもよい。

- [0024] 上記のように、鋳込み中盤及び／又は後半に金枠に注湯される合金溶湯の Al 含有量を多くすることで、鋳造される耐熱管は、管本体の内径側の Al 含有量を外径側の Al 含有量に比して多くすることができる。
- [0025] なお、Al 含有量の多い合金溶湯を、中盤及び後半、或いは後半だけでなく、中盤のみに注湯しても遠心力鋳造により鋳込まれる管本体の内径側の Al 含有量は多くできる。これは、合金溶湯の対流によって中盤に注湯された合金溶湯が後半溶湯と攪拌されるためである。
- [0026] たとえば、管本体は、Cr : 15%~50%、Ni : 18%~70%、Al : 1~6%を少なくとも含有する耐熱合金とすることが好適である。
- [0027] また、管本体は、C : 0.05%~0.7%、Si : 0%を越えて2.5%以下、Mn : 0%を越えて5%以下、Cr : 15%~50%、Ni : 18%~70%、Al : 1%~6%、希土類元素 : 0.005%~0.4%、並びに、W : 0.5%~10%及び／又はMo : 0.1%~5%を含有し、  
残部 Fe 及び不可避免的不純物からなる耐熱合金とすることが望ましい。
- [0028] 上記耐熱合金には、Nb : 0.1%~3%、Ti : 0.01%~0.6%、及び、Zr : 0.01%~1%からなる群から選択される少なくとも1種を含有することが望ましい。
- [0029] 希土類元素は、La、Y、及び、Ceの少なくとも1種とすることができる。
- [0030] また、上記耐熱合金は、B : 0.001%~0.5%を含有することが望ましい。
- [0031] さらに、上記耐熱合金には、N : 0.005%~0.2%を含有することが望ましい。
- [0032] さらに、上記耐熱合金には、Ca : 0.001%~0.5%を含有することが望ましい。
- [0033] <成分限定理由の説明>  
Cr : 15%~50%  
Cr は、高温強度及び繰返し耐酸化性の向上への寄与の目的のため、15

%以上含有させる。しかし、含有量があまり多くなると高温クリープ破断強度の低下を招くので上限は50%とする。なお、Crの含有量は20%~45%がより望ましい。

[0034] Ni : 18%~70%

Niは、繰返し耐酸化性及び金属組織の安定性の確保に必要な元素である。また、Niの含有量が少ないと、Feの含有量が相対的に多くなる結果、鑄造体の表面にCr-Fe-Mn酸化物が生成され易くなるため、アルミナバリア層の生成が阻害される。このため、少なくとも18%以上含有させるものとする。70%を超えて含有しても増量に対応する効果が得られないので、上限は70%とする。なお、Niの含有量は20%~50%がより望ましい。

[0035] Al : 1%~6%

Alの含有量は、管本体の全体の平均含有量である。すなわち、本発明では、上記のように、耐熱管は、管本体の内径側のAl含有量を外径側のAl含有量に比して多くするようにしているから、たとえば、Al含有量を3%とした場合、内径側のAl含有量は3%よりも多くなり、外径側の実際のAl含有量は3%よりも少なくなる。

[0036] Alの添加理由は、耐酸化性、耐浸炭性及び耐コーキング性等にすぐれたアルミナバリア層を管本体の内面に形成するためである。一方で、Alの増大はクリープ破断強度や引張り特性等の機械的特性の低下、溶接性の低下を招く。そこで、本発明では、Al含有量について、上記のように管本体の内径側を外径側に比して多くするようにしている。

[0037] Alは、管本体の内径側でアルミナバリア層を良好に形成するために、少なくとも1%以上含有させる。しかし、Al含有量が6%を超えると、管本体の内径側におけるアルミナバリア層の形成効果はほぼ飽和するため、本発明では上限を6%に規定する。なお、Alの含有量は2.0%~4.0%がより望ましい。

[0038] 管本体は、内径側のAl含有量を外径側のAl含有量の2倍以上とするこ

とが好適であり、2.5倍とすることが望ましく、4.0倍とすることがより好ましい。Al含有量をこのように調整することで、管本体の内面にアルミナバリア層を好適に形成できると共に、管本体の機械的特性の低下を防止できる。

[0039] また、管本体は、内径側のAl含有量が、外径側のAl含有量に比して、質量%にて1.3%以上多くなるように調整することが好適であり、2.0%以上多くなることがより望ましい。なお、本明細書において、「%」は、特に表示がないときは「質量%」である。Al含有量をこのように調整することで、管本体の内面にアルミナバリア層を好適に形成できると共に、管本体の機械的特性の低下を防止できる。

[0040] さらに、管本体の内径側のAl含有量は1.5%以上とし、外径側のAl含有量を5%以下とすることが好ましい。内径側のAl含有量が下限未満であれば良好なアルミナバリア層が形成されず、外径側が上限を超えると機械的特性を維持することが困難である。

[0041] C : 0.05%~0.7%

Cは、鑄造性を良好にし、高温クリープ破断強度を高める作用がある。このため、少なくとも0.05%を含有させる。しかし、含有量があまり多くなると、 $Cr_7C_3$ の一次炭化物が幅広く形成され易くなり、アルミナバリア層を形成するAlの母材内での移動が抑制されるため、鑄造体の表面部へのAlの供給不足が生じて、アルミナバリア層の局部的な寸断が起こり、アルミナバリア層の連続性が損なわれる。また、二次炭化物が過剰に析出するため、引張延性、靱性の低下を招く。このため、上限は0.7%とする。なお、Cの含有量は0.2%~0.6%がより望ましい。

[0042] Si : 0%を超えて2.5%以下

Siは、溶湯合金の脱酸剤として、また溶湯合金の流動性を高めるために含有させるが、含有量があまり多くなると高温クリープ破断強度の低下や酸化されて緻密性の低い酸化物層の形成を招くので上限は2.5%とする。なお、Siの含有量は2%以下がより望ましい。

[0043] Mn : 0%を超えて5%以下

Mnは、溶湯合金の脱酸剤として、また溶湯中のSを固定するために含有させるが、含有量があまり多くなると高温クリープ破断強度の低下を招くので上限は5%とする。なお、Mnの含有量は1.6%以下がより望ましい。

[0044] 希土類元素 : 0.005%~0.4%

希土類元素とは、周期律表のLaからLuに至る15種類のランタン系列に、YとScを加えた17種類の元素を意味する。本発明の耐熱合金に含有させる希土類元素は、La、Y、及び、Ceからなる群のうち少なくとも一種以上が含まれることが好ましい。この希土類元素は、アルミナバリア層の生成と安定化の促進に寄与する。

[0045] アルミナバリア層の生成を高温の酸化性雰囲気下での加熱処理によって行なう場合は、希土類元素を0.005%以上含有させることでアルミナバリア層生成に有効に寄与する。

一方、あまりに多く含有すると、引張延性、韌性が悪化するので、上限は0.4%とする。

[0046] W : 0.5%~10%及び/又はMo : 0.1%~5%

W、Moは、基地中に固溶し、基地のオーステナイト相を強化することにより、クリープ破断強度を向上させる。この効果を発揮させるために、W及びMoの少なくとも一種を含有させるものとし、Wの場合は0.5%以上、Moの場合は0.1%以上含有させる。

[0047] しかし、W及びMoは、含有量があまり多くなると、引張延性の低下や、耐浸炭性の劣化を招く。また、Cが多い場合と同じように、(Cr, W, Mo)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>の一次炭化物が幅広く形成され易くなり、アルミナバリア層を形成するAlの母材内での移動が抑制されるため、鑄造体の表面部分へのAlの供給不足が生じ、アルミナバリア層の局部的な寸断が起こり、アルミナバリア層の連続性が損なわれ易くなる。また、WやMoは原子半径が大きいいため、基地中に固溶することにより、Alの母材内での移動を抑制してアルミナバリア層の生成を妨げる作用がある。このため、Wは10%以下、Moは5

%以下とする。なお、両元素を含有する場合でも、合計含有量は10%以下とすることが好ましい。

[0048] また、以下の成分をさらに含むことができる。

[0049] Nb : 0.1%~3%、Ti : 0.01%~0.6%、及び、Zr : 0.01%~1%及びからなる群から選択される少なくとも一種

Nb、Ti及びZrは、炭化物を形成し易い元素であり、WやMoほど基地中には固溶しないため、アルミナバリア層の形成には特段の作用は認められないが、クリープ破断強度を向上させる作用がある。必要に応じて、Ti、Zr及びNbの少なくとも一種を含有させることができる。含有量は、Nbが0.1%以上、Ti及びZrが0.01%以上である。

しかし、過剰に添加すると、引張延性の低下を招く。Nbは、さらに、アルミナバリア層の耐剥離性を低下させる。このため、上限は、Nbは1.8%、Ti及びZrは0.6%とする。

[0050] B : 0.001%~0.5%以下

Bは、鑄造体の粒界を強化する作用があるので、必要に応じて含有させることができる。なお、含有量が多くなるとクリープ破断強度の低下を招くため、添加する場合でも0.5%以下とする。

[0051] N : 0.005%~0.2%

Nは、合金基地中に固溶して高温引張強度を向上させる作用がある。しかし、その量が多くなると、Alと結合してAlNを形成し、引張延性が低下するので、0.2%以下とする。好ましくは0.06~0.15%である。

[0052] Ca : 0.001%~0.5%

Caは、脱硫・脱酸元素として作用がある。そのため、TiやAlの歩留まり向上に寄与する。この効果は、0.001%以上の添加により得られる。しかし、多量に添加すると、溶接性を損なうので、0.5%以下とする。

[0053] 本発明の耐熱管は、管本体を構成する耐熱合金は、上記成分を含み、残部Feであるが、合金の溶製時に不可避免的に混入するP、Sその他の不純物は、この種の合金材に通常許容される範囲であれば存在しても構わない。

[0054] 得られた管本体は、内径側の Al 含有量を外径側の Al 含有量に比して多いものとなる。

[0055] <機械加工>

遠心力鋳造により得られた管本体には、内面に凹凸や不純物多寡の不健全層が存在するため、この不健全層に対して機械加工が施される。なお、機械加工は、管本体の内面の表面粗さ (Ra) が  $0.05\ \mu\text{m} \sim 2.5\ \mu\text{m}$  となるように研磨処理を伴うことが好適である。表面粗さ (Ra) を上記のように設定することで、Cr 酸化物 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等) が管本体の内面に生成されてしまうことを抑えることができる。

[0056] <熱処理>

内面に機械加工を施した後、管本体に酸化性雰囲気下で熱処理を行なうことで、管本体の内面にアルミナバリア層が形成される。なお、この熱処理は、独立した工程として実施することもできるし、加熱炉において管本体を設置して使用される際の高温雰囲気においても実施することができる。

[0057] 熱処理は、酸化性雰囲気下にて実施される。酸化性雰囲気とは、酸素を 20 体積%以上含む酸化性ガス、スチームや  $\text{CO}_2$  が混合された酸化性環境である。熱処理は、 $900^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $1000^\circ\text{C}$  以上の温度で行ない、より好ましくは  $1050^\circ\text{C}$  以上の温度で行ない、加熱時間は 1 時間以上である。

[0058] 熱処理を施すことにより、管本体の内面が酸素と接触し、基地表面に拡散した Al、Cr、Ni、Si、Fe を酸化させて酸化物層を形成することになる。上記温度範囲において熱処理を行なうことで、Cr、Ni、Si、Fe よりも優先して Al が酸化物を形成する。

[0059] 本発明では、管本体は、内径側の Al 含有量が多いため、上記熱処理により、管本体の内面近傍の Al が好適に酸素と結合し、酸化物の層は、Al 酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が主体のアルミナバリア層となる。

[0060] 上記により熱処理の施された管本体は、内径側の Al 含有量が多いことで、内面に良好にアルミナバリア層が形成される一方、外径側は Al 含有量が

少ないため、クリープ破断強度や引張延性等などの機械的特性にすぐれた耐熱管となる。

[0061] また、Alは、溶接欠陥を招き、溶接性を低下させる成分であるが、本発明の耐熱管は、外径側のAl含有量が少ないため、加熱炉に設置される際の溶接性の低下も抑えることができる。

[0062] 本発明の耐熱管は、内面に形成されたアルミナバリア層によって、高温雰囲気下の使用において、すぐれた耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性を長期に亘って維持でき、機械的特性にすぐれ、さらには、加熱炉への据付時の溶接性にもすぐれる。従って、耐熱管の寿命を大幅に向上でき、作業効率を可及的に高めることができる。

### 実施例

[0063] 高周波誘導溶解炉の大気溶解により合金溶湯を溶製し、図2に示す遠心力鑄造装置により、下記条件及び表1に掲げる合金組成（単位：％、但しAlは平均含有量）の管本体を作製し、機械加工を施した。機械加工前の管本体は、内径80mm、外径100mm、長さ250mmである。なお、表1中「－」は含有していないか不可避免的に含有していることを意味する。

[0064]

[表1]

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Al	Nb	Ti	N	Zr	La	Y	B	Ce	Ca
発明例 1	0.6	0.3	0.5	30	42	0.5	-	1	1.5	-	-	-	-	0.1	-	-	-
発明例 2	0.5	0.6	0.6	37	40	2.5	-	4	0.5	0.1	-	-	0.1	-	0.01	-	-
発明例 3	0.45	0.5	0.3	24	35	3.3	-	6	0.8	0.15	-	0.2	0.03	-	-	-	0.05
発明例 4	0.2	0.3	0.5	45	33	0.3	-	2	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-
発明例 5	0.4	0.8	0.8	25	20	0.5	2	5	0	0	-	-	0.1	-	-	-	-
発明例 6	0.4	0.3	0.5	20	46	1.4	-	2	0.8	0.1	-	-	0.05	0.05	-	0.05	-
発明例 7	0.5	0.5	3	24	34	-	1	3	-	0.15	-	0.1	0.03	-	-	-	-
比較例 1	0.3	0.8	0.4	20	37	0.1	-	1	-	-	-	0.1	-	0.05	-	-	-
比較例 2	0.5	0.6	0.6	24	34	0.2	1	4	-	0.1	0.05	0.2	-	0.1	0.01	-	-

[0065] 発明例及び比較例の管本体は、夫々鑄込桶に注湯される溶湯の総重量を40kgとし、下記表2に示すように、Alの含有量（投入量）が異なる或いは同じである前半用溶湯、中盤用溶湯、後半用溶湯の3つを準備し、前半溶

湯注湯後、中盤用溶湯、後半用溶湯を順に注湯することで実施した。なお、合金の総重量とA Iの投入量について、製造された管本体の成分組成が一致しないが、これは、A Iの一部が杓や坩堝に付着して残留したためである。

[0066] [表2]

	前半溶湯	中盤溶湯	後半溶湯
発明例 1	0	0	0.5
発明例 2	0	1.0	0
発明例 3	0	1.0	0.5
発明例 4	0	0	0.8
発明例 5	0	1.3	0
発明例 6	0	0.8	0
発明例 7	0	1.0	0
比較例 1	0.5	0	0
比較例 2	1.5	0	0

[0067] 注湯時間は、前半、中盤、後半合計で14秒～16秒とし、前半を0秒～5秒、中盤を5秒～7秒、後半を7秒以降とした。

[0068] 遠心力鋳造の後、得られた管本体に対し、内面側に不健全層があるため2.5mmの内面加工を施し、肉厚を7.5mmとすると共に、ペーパー研磨により内面の表面粗さ(Ra)を2.0μmとした。

[0069] そして、発明例1乃至発明例7、比較例1及び比較例2について、外径側、厚さ方向中央(中径側)及び内径側の3点のA I含有量を測定した。測定は、管本体を切断し、外径側及び内径側は、表面から1mm～2mm研磨し、また、中径側は切断の後研磨を施して、蛍光X線分析装置を用いて実施した。測定箇所は、両端近傍及び長さ方向中央の3地点について2箇所ずつ計6箇所である。測定された各管本体のうち、発明例1乃至発明例3と比較例1のA I含有量(単位：%)の平均を表3に示す。

[0070]

[表3]

	発明例 1	発明例 2	発明例 3	比較例 1
外径側	0.48	1.40	2.88	1.00
中径側	1.38	5.24	6.36	1.00
内径側	1.85	6.36	7.34	1.00

[0071] 上記測定によって得られたA |含有量について、夫々外径側のA |含有量に対する内径側のA |含有量の比（内外比）と、中径側のA |含有量に対する外径側のA |含有量の比（中外比）を算出した。結果を表4に示す。

[0072] [表4]

	発明例 1	発明例 2	発明例 3	発明例 4	発明例 5	発明例 6	発明例 7	比較例 1	比較例 2
内外比	3.85	4.56	2.55	3.20	2.93	2.65	4.87	1.00	1.00
中外比	2.88	3.75	2.21	2.53	2.30	2.09	3.63	1.00	0.99
層再生	B	A	A	B	A	B	A	C	B
引張延性	7.2%	6.4%	3.6%	10.4%	4.0%	11.2%	8.4%	9.2%	2.8%
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	×	×

[0073] 表3及び表4を参照すると、発明例1乃至発明例7は、何れも外径側に対して内径、中径側のA |含有量が多くなっている。これは、発明例について、鑄込みの中盤及び／又は後半にA |含有量の多い合金溶湯を採用したためである。一方、比較例1及び比較例2は、外径側に対して内径、中径側のA |含有量は同じまたは中径側が少なくなっている。比較例は、鑄込みの前半にA |が投入されたもので、鑄込桶内でA |が合金溶湯内で均一に拡散したためである。

[0074] たとえば、発明例1と比較例1は、共にA |含有量が1%であるが、表3及び表4を参照すると、発明例1は、外径側のA |含有量が比較例1に比して小さく、また、中径側、内径側のA |含有量を多くできていることがわかる。発明例2と比較例1についても同様である。

[0075] <アルミナバリア層形成処理>

発明例 1 乃至発明例 7 と、比較例 1 及び比較例 2 の管本体について、大気中（酸素約 21%）、950℃、24 時間の加熱を施し、加熱後、炉冷する処理を行なった。

[0076] 得られた管本体の内面断面を SEM（走査型電子顕微鏡）により観察した。その結果、発明例 1 乃至発明例 7、比較例 2 は何れも 80 面積%以上のアルミナバリア層が形成されていた。一方、比較例 1 のアルミナバリア層は 80 面積%未満であった。これは、発明例 1 乃至発明例 7、比較例 2 の何れもが管本体の内径側の Al 含有量を多くできたためであり、比較例 1 は管本体の内径側の Al 含有量が 1%と低いためである。

[0077] なお、発明例 1 乃至発明例 7 と比較例 2 を比較すると、発明例 2、発明例 3、発明例 5 及び発明例 7 は、ほぼ全面にアルミナバリア層が形成されていた。

[0078] <アルミナバリア層剥離処理>

発明例及び比較例について、アルミナバリア層が剥離してしまった場合、剥離箇所に再度良好なアルミナバリア層が生成されるかどうかを調べるために、下記条件にて、管本体の内面に形成されたアルミナバリア層を剥離させた。

[0079] 剥離処理条件は、すべての管本体について、大気中（酸素約 21%）、1200℃（エチレン製造用加熱炉での作業温度よりも高温）、60h 時間の加熱を施し、加熱後、炉冷する処理を行なった。これにより、熱が低下する際に、管本体とアルミナバリア層との熱収縮率の違いによって、アルミナバリア層が管本体の内面から剥離した。

[0080] 図 3（a）及び図 3（a'）は、夫々発明例 7 と比較例 1 の管本体 12 のアルミナバリア層の剥離処理後の SEM 写真である。図を参照すると、管本体 12 の内面の Al 酸化物（ $Al_2O_3$ ）は層状形態を失っており、Al 酸化物は一部のみが管本体 12 の内面に残留していることがわかる。

[0081] <アルミナバリア層の再生処理>

続いて、上記アルミナバリア層の剥離処理を行なった各管本体について、

大気中（酸素約21%）、950℃、24h時間の加熱を施し、加熱後、炉冷する処理を行なって、管本体の内面にアルミナバリア層が再度形成されたかどうかを観察した。

[0082] 結果を上記表4（層再生）に示す。表4中、「A」は、管本体の内面ほぼ全面（90面積%以上）にアルミナバリア層が再生されたことを示し、「B」は、80面積%以上90面積%未満がAl酸化物、残る部分が未再生又はCr酸化物が生成されたこと、「C」は、80面積%未満でAl酸化物が再生され、残る部分が未再生又はCr酸化物が生成されたことを意味する。

[0083] 表4を参照すると、発明例2、発明例3、発明例5及び発明例7は、何れも層再生評価が「A」であり、ほぼ完全にアルミナバリア層が再生されている。これは、これら発明例の管本体の内径側のAl含有量が4.0%以上であったことによるものであり、内径側のAl含有量が多い結果、熱処理によって取り込まれた酸素と結合して、良好なアルミナバリア層が再生されている。発明例1、発明例4、発明例6及び比較例2は、上記発明例には劣るものの層再生評価は「B」であり、80面積%以上のアルミナバリア層の再生を実現できている。一方、比較例1は、管本体の内径側のAl含有量が少ないため、層再生評価は「C」であって十分にアルミナバリア層の再生ができなかった。

[0084] 図3（b）及び図3（b'）は、アルミナバリア層の再生処理後の発明例7と比較例1の管本体12の内面のSEM写真である。発明例7は、管本体12のほぼ全面にAl酸化物（ $Al_2O_3$ ）からなるアルミナバリア層14が観察され、Cr酸化物の生成は認められない。一方、比較例1は、図3（b'）に示すように、Al酸化物が一部に再生されてはいるが、Cr酸化物等も形成されている。比較例1は、管本体の内径側のAl含有量が1%と低いため、Al酸化物も生成されるが、Cr、Ni、Si、Fe等が酸化物を形成したものと考えられる。

[0085] 上記アルミナバリア層の再生処理を考察すると、発明例は、何れもエチレン製造装置における使用中に、何らかの理由によってアルミナバリア層が剥

離してしまったとしても、速やかにその再生を図ることができ、耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性、耐コーキング性等を具備できることがわかる。

[0086] <引張試験>

発明例 1 乃至発明例 7、比較例 1 及び比較例 2 の管本体から試験片を夫々作製し、引張試験を行なって引張延性を測定した。

[0087] 試験片は、管本体を肉厚方向に切り出し、JIS Z 2201（板状試験片）に基づいて作製した。試験片の肉厚方向の標点間距離は、 $5.65\sqrt{S}$ （ $S$ ：断面積）である。また、引張試験は、JIS Z 2241（金属材料引張試験方法）に準拠して行なった。なお、試験は、高温で行なうよりも差が明確に現れるため室温で行なった。結果を上記表 4（引張延性）に示す。

[0088] 表 4 を参照すると、発明例 1、発明例 2、発明例 4、発明例 6、発明例 7 及び比較例 1 は、引張延性が 6% を越えており、特に良好であることがわかる。また、発明例 3 及び発明例 5 も引張延性が 3% を越えており良好である。一方で、比較例 2 は引張延性が 3% 未満となっている。

[0089] これは、発明例及び比較例 1 について、管本体の外径側の A1 含有量を少なくできたためである。一方、比較例 2 は、外径側の A1 含有量が多く、フェライト生成元素として A1 が作用し、さらに、Ni と A1 の化合物が析出して、引張延性が低下している。

[0090] これらより、管本体の外径側の A1 含有量を少なくすることで、発明例は、クリープ破断強度や引張延性等などの機械的特性の低下を防止できたことがわかる。

[0091] <総合評価>

発明例及び比較例を総合的に評価した。総合評価は、アルミナバリア層形成処理において、アルミナバリア層が 80 面積%以上形成されており、アルミナバリア層の再生処理において、層再生が 80 面積%以上（層再生評価「A」又は「B」）、且つ、引張試験における引張延性が 3% 以上のものを総

合評価「○」とし、何れか1以上を満たさないものを総合評価「×」とした。

[0092] その結果は、表4（総合）に示すように、発明例は何れも総合評価が「○」であり、アルミナバリア層の生成、再生能が高く、高い引張延性を示している。アルミナバリア層の生成、再生能を高めることができたのは、管本体の内径側のA1含有量を多くできたためである。また、すぐれた機械的特性を具備できたのは、管本体の外径側のA1含有量を少なくできたためである。上記より、管本体は、内径側のA1含有量が、外径側のA1含有量の2倍以上であることが好適であり、また、内径側のA1含有量が、外径側のA1含有量に比して、質量%にて1.3%以上多いことが好適であることがわかる。

[0093] 一方、単に管本体のA1含有量を少なくした比較例1は、機械的特性を確保することはできるが、アルミナバリア層の生成、再生能が低下したため総合評価は「×」であった。また、単に管本体のA1含有量を多くした比較例2は、アルミナバリア層の生成、再生能を高くできるが、機械的特性が低下したため総合評価は「×」であった。また、比較例2については、外径側のA1含有量が高いから溶接性も良好でない。従って、これら比較例は、総合的に評価すると発明例に比して、高温環境下で使用される耐熱管として劣っている。

[0094] 上記のように、本発明のアルミナバリア層を有する耐熱管は、加熱と冷却の繰返しサイクルを受けてもアルミナバリア層が剥離し難く、万一剥離したとしてもアルミナバリア層の再生が速やかに行なわれる。従って、高温雰囲気下での使用において、すぐれた耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性、耐コーキング性等を長期に亘って具備でき、また、クリープ破断強度や引張延性等などの機械的特性にもすぐれ、さらに外径側のA1含有量が少ないことから加熱炉への据付時の溶接性にもすぐれる。従って、耐熱管の寿命を大幅に向上でき、コーキング除去作業等のメンテナンス時間や頻度を削減できるから、操業効率を可及的に高めることができる。

[0095] 上記説明は、本発明を説明するためのものであって、請求の範囲に記載の発明を限定し、或いは範囲を限縮するように解すべきではない。また、本発明の各部構成は、上記実施例に限らず、請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能であることは勿論である。

### 符号の説明

- [0096] 1 0 耐熱管  
1 2 管本体  
1 4 アルミナバリア層

## 請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素の熱分解に用いられる、管本体の内面に Al 酸化物を含むアルミナバリア層を有する耐熱管であって、  
前記管本体は、内径側の Al 含有量が、外径側の Al 含有量よりも多い、  
ことを特徴とするアルミナバリア層を有する耐熱管。
- [請求項2] 前記管本体は、内径側の Al 含有量が、外径側の Al 含有量の 2 倍以上である、  
請求項 1 に記載のアルミナバリア層を有する耐熱管。
- [請求項3] 前記管本体は、内径側の Al 含有量が、外径側の Al 含有量に比して、質量%にて 1.3% 以上多い、  
請求項 1 又は請求項 2 に記載のアルミナバリア層を有する耐熱管。
- [請求項4] 前記管本体は、質量%にて、  
Cr : 15%~50%、Ni : 18%~70%、Al : 1~6% を少なくとも含有する、  
請求項 1 乃至請求項 3 の何れかに記載のアルミナバリア層を有する耐熱管。
- [請求項5] 前記管本体は、質量%にて、  
C : 0.05%~0.7%、Si : 0% を越えて 2.5% 以下、Mn : 0% を越えて 5% 以下、Cr : 15%~50%、Ni : 18%~70%、Al : 1%~6%、希土類元素 : 0.005%~0.4%、並びに、  
W : 0.5%~10% 及び / 又は Mo : 0.1%~5% を含有し、  
残部 Fe 及び不可避免的不純物からなる、  
請求項 1 乃至請求項 3 の何れかに記載のアルミナバリア層を有する耐熱管。
- [請求項6] 前記管本体は、質量%にて、  
Nb : 0.1%~3%、Ti : 0.01%~0.6%、及び、Zr

: 0.01%~1%からなる群から選択される少なくとも1種を含有している、

請求項5に記載のアルミナバリア層を有する耐熱管。

[請求項7] 前記希土類元素は、La、Y、及び、Ceの少なくとも1種である、

請求項5又は請求項6に記載のアルミナバリア層を有する耐熱管。

[請求項8] 前記耐熱管は、質量%にて、

B: 0.001%~0.5%を含有している、

請求項5乃至請求項7の何れかに記載のアルミナバリア層を有する耐熱管。

[請求項9] 前記耐熱管は、質量%にて、

N: 0.005%~0.2%を含有している、

請求項5乃至請求項8の何れかに記載のアルミナバリア層を有する耐熱管。

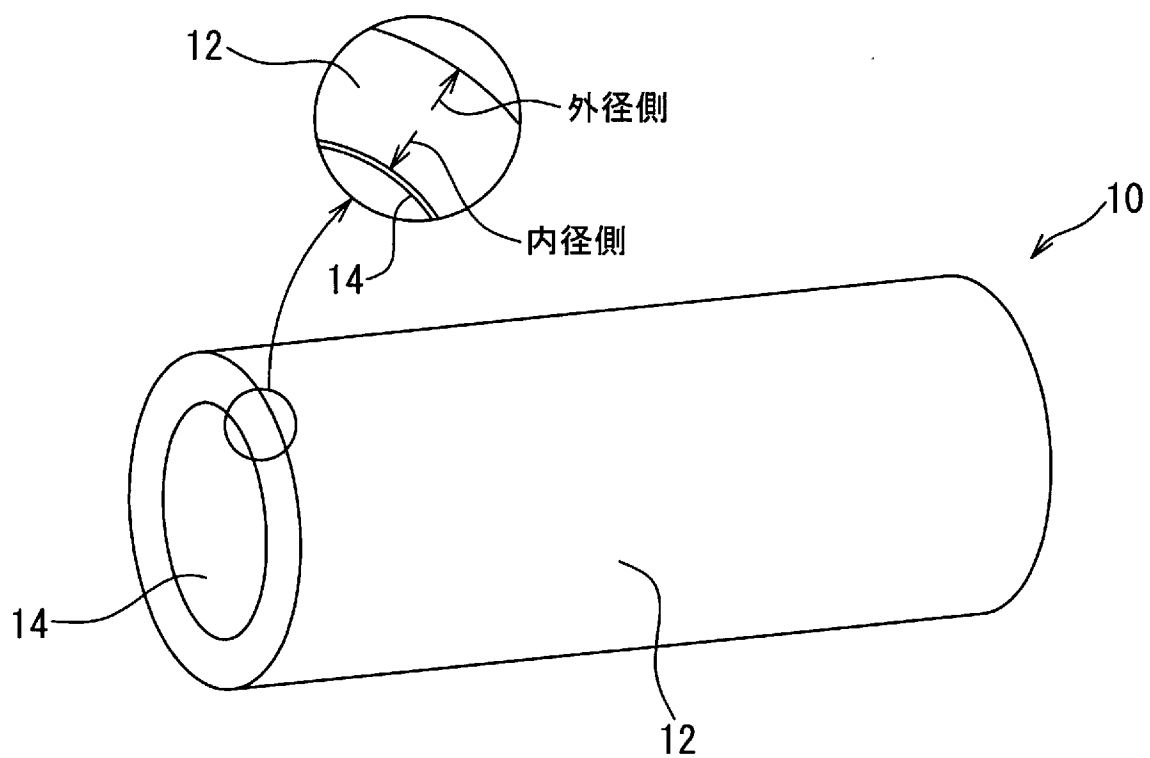
[請求項10] 前記耐熱管は、質量%にて、

Ca: 0.001%~0.5%を含有している、

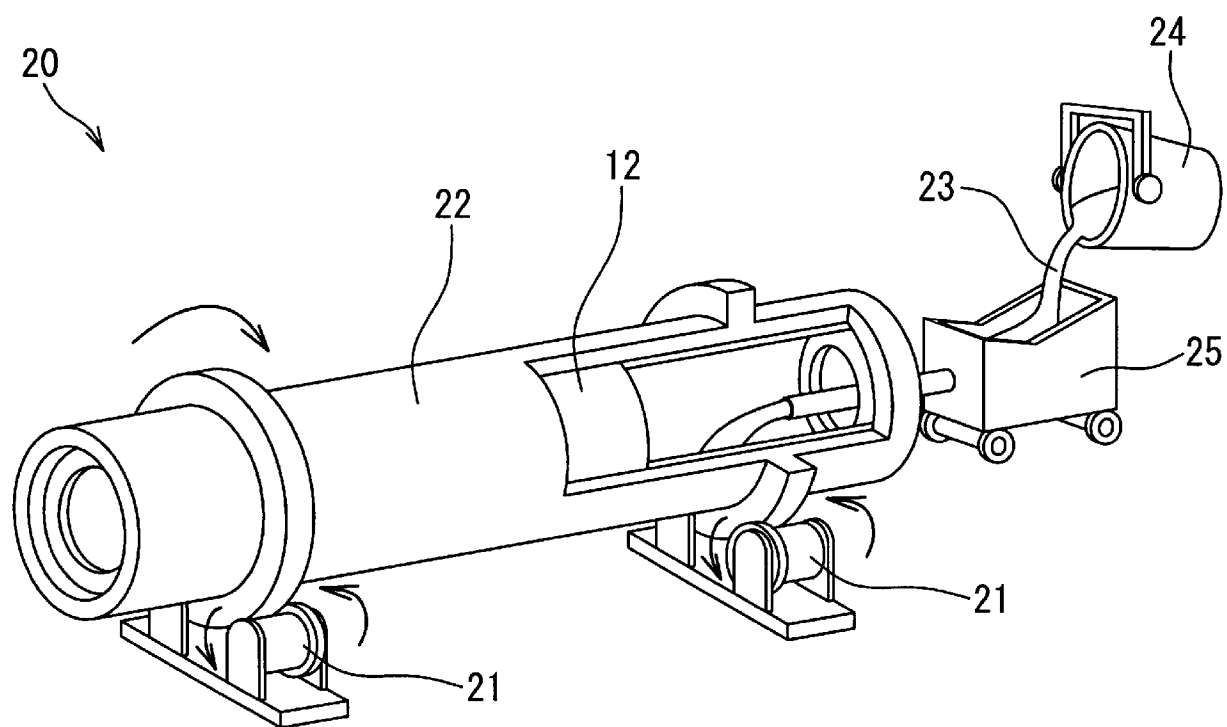
請求項5乃至請求項9の何れかに記載のアルミナバリア層を有する耐熱管。

[請求項11] 請求項1乃至請求項10の何れかに記載のアルミナバリア層を有する耐熱管を有する加熱炉。

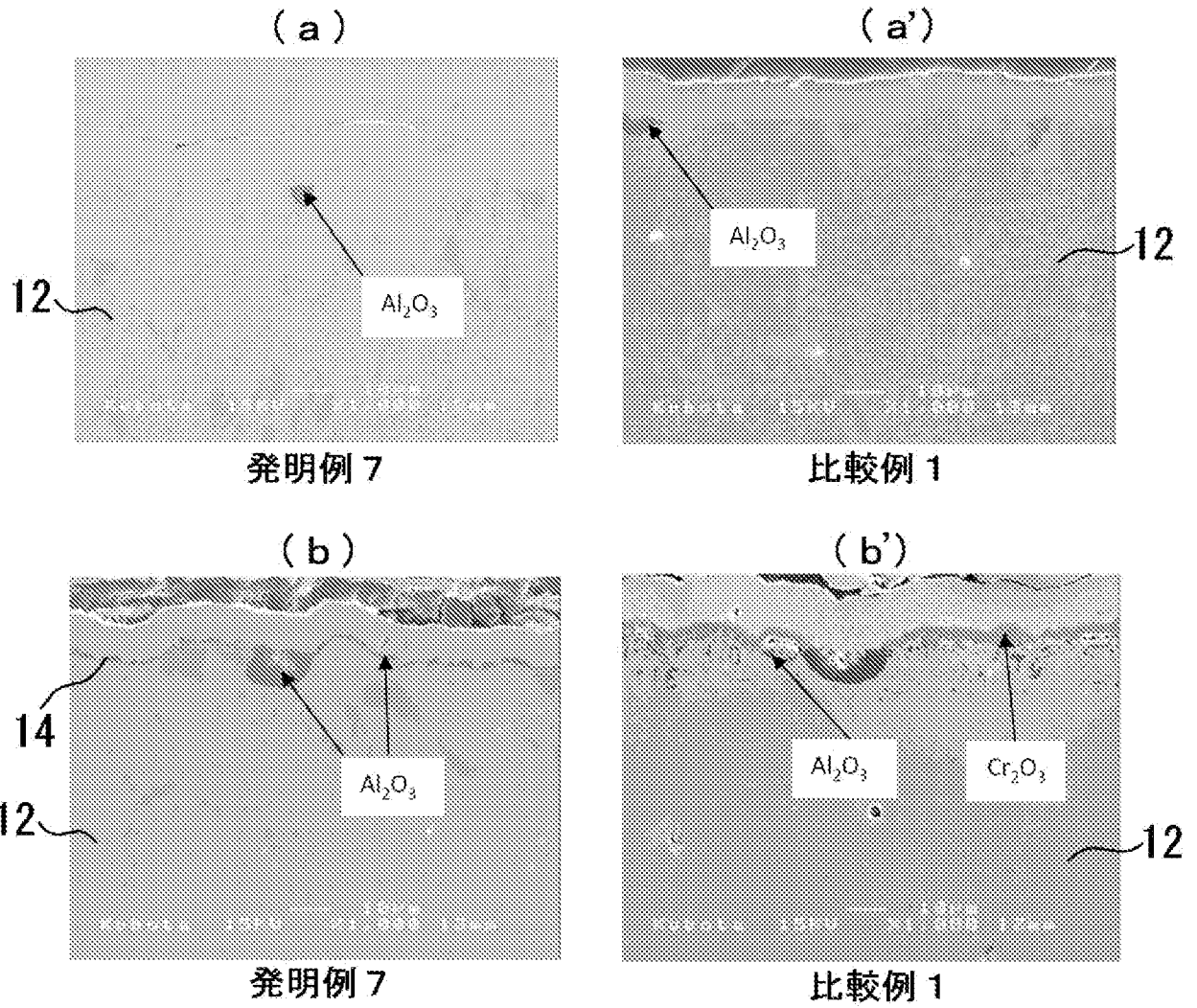
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/085655

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 C22C19/05(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, B22D13/02(2006.01)n, B22D13/06(2006.01)n, B22D13/10(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C22C19/05, C22C30/00, C22C38/00, C22C38/58, B22D13/02, B22D13/06, B22D13/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-535976 A (Surface Engineered Products Corp.), 02 December 2003 (02.12.2003), claims 62 to 64, 68 to 70; paragraphs [0016] to [0025], [0054] to [0059], [0069], [0077] to [0082], [0094] to [0095] & US 6585864 B1 column 3, line 64 to column 5, line 2; column 6, line 57 to column 8, line 9; column 10, lines 47 to 63; column 11, line 53 to column 12, line 43; claims & US 6475647 B1 column 7, lines 10 to 56 & US 2002/0192494 A1 & WO 2001/094664 A2 & EP 1292721 A2 & CA 2348145 A1 & AU 6720401 A & CA 2357407 A1 & BR 302057 A & CN 1433486 A	1-3, 11 4-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 March 2016 (17.03.16)	Date of mailing of the international search report 29 March 2016 (29.03.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085655

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	& KR 10-2003-0024685 A & CA 2612881 A1 & CA 2614962 A1  JP 2014-501620 A (Exxonmobil Research and Engineering Co.), 23 January 2014 (23.01.2014), claims 1 to 11; paragraphs [0015] to [0016], [0022] to [0028], [0035] to [0051], [0058] to [0059], [0063] to [0069] & JP 2015-507077 A & JP 2015-526586 A & US 2012/0097581 A1 paragraphs [0015], [0021] to [0027], [0035] to [0054], [0061] to [0063], [0067] to [0073]; claims 1 to 13, 16, 19 & US 2012/0211400 A1 & WO 2012/054377 A1 & WO 2013/055405 A1 & WO 2013/155367 A1 & EP 2629903 A1 & EP 2766683 A1 & CA 2815357 A1 & CN 103282137 A & KR 10-2013-0138805 A & CA 2850302 A1 & CN 103857971 A & KR 10-2014-0076610 A & CA 2869406 A1 & CN 104302741 A & KR 10-2015-0008103 A	1-3, 11 4-10
A	JP 5-195161 A (Kubota Corp.), 03 August 1993 (03.08.1993), (Family: none)	1-11
A	JP 2013-227655 A (Kubota Corp.), 07 November 2013 (07.11.2013), & US 2014/0205802 A1 & WO 2013/141030 A1 & EP 2829628 A1 & CA 2868306 A1 & CN 104204268 A & KR 10-2014-0143744 A	1-11
A	WO 2005/078148 A1 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.), 25 August 2005 (25.08.2005), & EP 1717330 A1 & CA 2556128 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C19/05(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, B22D13/02(2006.01)n, B22D13/06(2006.01)n, B22D13/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C19/05, C22C30/00, C22C38/00, C22C38/58, B22D13/02, B22D13/06, B22D13/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2003-535976 A (サーフェス エンジニアード プロダクツ コーポレーション) 2003.12.02, 請求項 62-64, 68-70, 段落 0016-0025, 0054-0059, 0069, 0077-0082, 0094-0095 & US 6585864 B1, 第3欄第64行-第5欄第2行, 第6欄第57行-第8欄第9行, 第10欄第47-63行, 第11欄第53行-第12欄第43行, 請求項 & US 6475647 B1, 第7欄第10-56行 & US 2002/0192494 A1 & WO 2001/094664 A2 & EP 1292721 A2 & CA 2348145 A1 & AU 6720401 A & CA 2357407 A1 & BR 302057 A & CN 1433486 A & KR 10-2003-0024685 A & CA 2612881 A1 & CA 2614962 A1	1-3, 11 4-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.03.2016

国際調査報告の発送日

29.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 葉子

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K

5798

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2014-501620 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 2014. 01. 23, 請求項 1-11, 段落 0015-0016, 0022-0028, 0035-0051, 0058-0059, 0063-0069 & JP 2015-507077 A & JP 2015-526586 A & US 2012/0097581 A1, 段落 0015, 0021-0027, 0035-0054, 0061-0063, 0067-0073, 請求項 1-13, 16, 19 & US 2012/0211400 A1 & WO 2012/054377 A1 & WO 2013/055405 A1 & WO 2013/155367 A1 & EP 2629903 A1 & EP 2766683 A1 & CA 2815357 A1 & CN 103282137 A & KR 10-2013-0138805 A & CA 2850302 A1 & CN 103857971 A & KR 10-2014-0076610 A & CA 2869406 A1 & CN 104302741 A & KR 10-2015-0008103 A	1-3, 11 4-10
A	JP 5-195161 A (株式会社クボタ) 1993. 08. 03, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2013-227655 A (株式会社クボタ) 2013. 11. 07 & US 2014/0205802 A1 & WO 2013/141030 A1 & EP 2829628 A1 & CA 2868306 A1 & CN 104204268 A & KR 10-2014-0143744 A	1-11
A	WO 2005/078148 A1 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 2005. 08. 25 & EP 1717330 A1 & CA 2556128 A1	1-11