

(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2007-504358
(P2007-504358A)

(43) 公表日 平成19年3月1日(2007.3.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 9/01 (2006.01)	C 2 2 C 9/01	Z
C 2 2 C 9/10 (2006.01)	C 2 2 C 9/10	
C 2 2 C 9/06 (2006.01)	C 2 2 C 9/06	
C 2 2 C 9/00 (2006.01)	C 2 2 C 9/00	
C 1 0 J 3/00 (2006.01)	C 1 0 J 3/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)		

(21) 出願番号 特願2006-524599 (P2006-524599)
 (86) (22) 出願日 平成16年8月9日 (2004.8.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成18年2月27日 (2006.2.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/SE2004/001174
 (87) 国際公開番号 W02005/021814
 (87) 国際公開日 平成17年3月10日 (2005.3.10)
 (31) 優先権主張番号 0302320-7
 (32) 優先日 平成15年8月28日 (2003.8.28)
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)

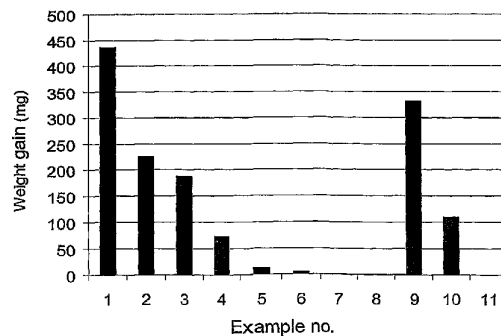
(71) 出願人 505277521
 サンドビック インテレクチュアル プロ
 パティー アクティブボラード
 スウェーデン国, エスイー-811 81
 サンドビッケン
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康
 (74) 代理人 100113918
 弁理士 亀松 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐メタルダスティング性の製品

(57) 【要約】

浸炭、メタルダスティング、コークス化、酸化に対して耐性を持ち、400より高温での使用に十分な機械的強度を備えた製品を開示した。この製品は、荷重支持部材と耐食部材とから成り、該耐食部材はSiを含有するCu-Al合金である。更に、CO含有雰囲気中における、および/または炭化水素含有雰囲気中における、または固体炭素含有プロセスにおける上記製品の使用も開示し、浸炭、メタルダスティング、コークス化、酸化に対して抵抗する方法も開示した。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チューブ、パイプ、プレート、ストリップ、ワイヤの形状を持ち、浸炭、メタルダスティング、コーキングに対して耐性を持ち、耐酸化性をも備え、荷重保持部材と耐食部材とから成る製品において、

上記耐食部材は最小厚さが 0.5 mm であり、下記組成 (wt%) の銅基合金から成る：

Al : 2 ~ 20、

Si : 0 を超え 6 以下、

イットリウム、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、および / またはセリウムのような希土類金属の群の 1 種以上：個々に 1.0 以下、総量で 3.0 以下、

鉄、ニッケル、コバルトおよびマンガンの 1 種以上：総量で 20 以下、

Cu : 残部

および通常の添加元素および不純物
ことを特徴とする製品。

10

【請求項 2】

請求項 1 において、上記耐食部材の最小厚さが 1 mm であることを特徴とする製品。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、上記銅基合金が、4 ~ 13 wt% の Al、望ましくは 4 ~ 9 wt% の Al を含有することを特徴とする製品。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項において、上記銅基合金が、5 wt% 以下の Si、望ましくは 0.05 ~ 5 wt% の Si、更に望ましくは 0.5 ~ 3 wt% の Si を含有することを特徴とする製品。

20

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項において、上記銅基合金が、イットリウム、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、および / またはセリウムのような希土類金属の群の 1 種以上を総量で 0.5 wt% 以下、望ましくは 0.01 ~ 0.2 wt% を含有することを特徴とする製品。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項において、上記荷重支持部材と上記耐食部材とが、望ましくは接触面全体にわたって、冶金的に接合していることを特徴とする製品。

30

【請求項 7】

CO 含有雰囲気中にて、および / または炭化水素含有雰囲気中にて、または固体炭素質材料のガス化、炭化水素の熱分解および触媒改質特に低硫黄条件下および低硫黄且つ低水分条件下での触媒改質のような固体炭素質含有プロセスにて、荷重支持部材と耐食部材とを用いて、浸炭、メタルダスティング、コーキングおよび酸化に対して抵抗する方法において、

上記耐食部材は最小厚さが 0.5 mm であり、下記組成 (wt%) の銅基合金から成る：

Al : 2 ~ 20、

Si : 0 を超え 6 以下、

イットリウム、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、および / またはセリウムのような希土類金属の群の 1 種以上：個々に 1.0 以下、総量で 3.0 以下、

鉄、ニッケル、コバルトおよびマンガンの 1 種以上：総量で 20 以下、

Cu : 残部

および通常の添加元素および不純物
ことを特徴とする方法。

40

【請求項 8】

請求項 7 において、上記荷重支持部材と上記耐食部材とを、望ましくは接触面全体にわたって、冶金的に接合することを特徴とする方法。

【請求項 9】

50

請求項7において、上記荷重支持部材と上記耐食部材とを、機械的に接合することを特徴とする方法。

【請求項10】

CO含有雰囲気中における、および/または炭化水素含有雰囲気中における、または固体炭素質材料のガス化、炭化水素の熱分解および触媒改質特に低硫黄条件下および低硫黄且つ低水分条件下での触媒改質のような固体炭素含有プロセスにおける、請求項1から6までのいずれか1項記載の製品の使用。

【請求項11】

請求項10において、使用温度が1030以上であることを特徴とする使用。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、浸炭、メタルダスティング、コーキング(コークス化)に対して耐性を持ち且つ酸化に対しても耐性を持ち、更に、400を超える高温で十分な機械的強度を持ち、なおかつ上記の各耐性を長期間に渡って維持する能力のある製品に関する。本発明は、上記の製品をCO含有雰囲気中や、炭化水素含有雰囲気中あるいは固体炭素含有プロセスにおける部材構成への使用に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、石油化学分野における改質プロセスの進歩によって、プロセスの効率が著しく向上した。一例として大孔ゼオライト触媒があり、特定の金属を付与して触媒としての選択性を高めたことにより、精密な改質や合成に適した触媒となっている。これを用いることにより、炭化水素を原料として需要の大きい液体製品を効率的且つ経済的に生産することができるようになった。しかし、間もなくこの触媒は硫黄被毒性が高いことが分かった。この欠点を克服するために、炭化水素原料の脱硫技術の改良が進められた。更にその後、上記の触媒は水分によって急速に失活することも分かってきたため、プロセスガス流中の水分を低下する技術が開発された。

20

【0003】

このように低硫黄・低水分の条件下で新たに見出された現象は、反応装置内部でのコークス生成と閉塞である。これは極端な場合には金属製の構造材料の崩壊を招き、炉芯管、配管、反応装置の壁部を著しく劣化させ、場合によってはプラント全体の寿命短縮の原因となることが分かった。このように金属が崩壊する機構は、いわゆる「メタルダスティング」として既に1940年代から知られていた。メタルダスティングは、炭素含有ガス中に硫黄が存在すると抑止されることが知られている。環境上の要請が大きくなり、新たに開発された触媒のためにも、低硫黄とすることが必要になったため、メタルダスティングによる破損が増大してきた。

30

【0004】

前述のように、メタルダスティングは壊滅的な形の浸炭現象であり、金属が急速に崩壊して、コークスや純金属あるいは金属分の多い反応性生物の粒子になる。本願においてメタルダスティングは、金属や合金が高炭素のガスに侵食されてコロージョンが発生し、コークスやカーボンと高金属の粒子の混合物となる現象を意味する。メタルダスティングを起こす典型的なガスは、初期状態で炭素が飽和状態すなわち炭素活量が1より大になっているガスである。メタルダスティングによる腐食生成物は高金属化合物と高炭素化合物である。高炭素化合物の典型的な形態はコークスであり、これは水素、窒素、酸素などを種々の濃度で含有している炭素質の固体堆積物である。高金属化合物は、酸素含有量や合金組成により、また操業の温度と圧力により、種類が異なる。高金属化合物の典型的な例としては、金属炭化物もあるし、固溶炭素と金属成分酸化物とを含む合金もある。

40

【0005】

メタルダスティングが起きる最も一般的な状態は、炭素含有ガスが平衡状態かそれに近い状態にある高温から冷却された場合である。この平衡状態には触媒の促進作用により到

50

達することが多く、したがって初期の平衡状態では気相反応速度が遅い。冷却過程では、反応がゆっくりなのでガスは平衡状態になることはできず、その結果、強い炭化性のガスになる。メタルダスティングが問題になる多くの用途、例えば水蒸気改質プロセスなどにおいて、高温で触媒全体にわたって到達した平衡状態を保つためにガスを冷却する。このようにメタルダスティングが起き得るプロセスを必要としているのであり、メタルダスティング、浸炭、コーキングを完全に回避するようにプロセスを設計することは不可能である。P. Szakalos, "Mechanism of metal dusting on stainless steel", Licenciante the sis, 2002, ISBN 91-7283-260-6によれば、ガスが冷却される装置、例えば廃熱ボイラー、水蒸気過熱器、熱交換改質器などでメタルダスティングが起き易い。メタルダスティングが最も置き易い温度範囲は400～800 であるが、これより高温でも起き得る。

10

【0006】

メタルダスティングで発生する細分化した金属粒子は、プロセスガスによって搬送され、反応装置内の下流の各所で、更に反応システム全体にわたって蓄積し、触媒のコーキングを発生させ、閉塞を起こすことがある。

【0007】

一般に知られているように、水素や合成ガス(H₂/CO混合ガス)の製造分野ではメタルダスティングに大きな関心が持たれている。この分野の製造プラントでは、メタンやもっと高級な炭化水素を改質あるいは部分的に酸化して、種々の量の水素と一酸化炭素を製造し、他の高分子有機化合物の製造に用いている。このプロセスの反応効率と熱回収効率を高めるには、プロセス設備をメタルダスティングの起き易い条件で運転することが必要になる。

20

【0008】

アンモニア合成プロセスの熱回収率を高める必要があるため、改質ガス系の熱回収セクションや改質装置自体でメタルダスティングの問題が発生している。

【0009】

鉄鉱石の直接還元プラントでも、鉱石の還元効率を高めるために改質メタンを乾燥後に加熱しており、やはりメタルダスティングが問題になっている。改質器や改質ガス再加熱器で、そして鉱石還元部の上流側配管で、メタルダスティングが起きる。

【0010】

メタルダスティングは、熱処理分野で焼鈍や浸炭の処理対象物を操作する器具にも起きる。熱処理に用いたガスが熱処理対象物表面の残留油分と混じり合って生成されるガスは、メタルダスティングを起こし易い化学的性質を持っている。また、浸炭に用いる混合ガスも、プロセスの化学組成制御を注意深く行なわないと、やはりメタルダスティングを起こす原因になり得る。更に、石油精製の分野でも、接触改質設備で水素脱アルキル化反応や触媒再生反応を含むプロセスでメタルダスティングが起きる。

30

【0011】

この他にメタルダスティングが起きるプロセスとしては、二酸化炭素をガス循環ループ設備の冷却用に用いる核プラント、石炭ガス化装置、高温で炭化水素を処理する燃焼ヒーター、製鉄所の製鉄転炉、溶融塩と炭化水素を用いる燃料電池などがある。

【0012】

近年、遠隔地のいわゆる「取り残されたガス埋蔵地(stranded gas reserves)」の商業利用を可能にするための改質および合成の技術開発に大きな力が入れている。この合成工程は、Fischer-Tropschプロセスを更に改良したものであり、合成ガスとして非常に激しいメタルダスティングを起こす組成を用いる必要があり、水蒸気/炭素の比が低く且つCO/CO₂の比が高いため、激しいメタルダスティングを起こす。しかし、十分な耐メタルダスティング性を持つ材料が無かったために、この方向での開発は僅かに進展しただけであった。

40

【0013】

〔関連技術の説明〕

現在、耐メタルダスティング性を付与しコークス生成を低減するための対策として、A

50

1 添加した高クロムのニッケル基または鉄基の合金を用いている。表面改質法として、拡散被覆、肉盛溶接、レーザ融接、化学蒸着（CVD）、物理蒸着（PVD）、スパッタリングなどによる方法が試行されている。これらの方法の多くは鉄、ニッケル、コバルトなどの遷移金属系の元素を用いているが、これらの元素はコークス生成を促進する触媒作用を持つことが知られている。

【0014】

これに対して、CuやSnなどの金属は、浸炭やコークス生成に対する耐性があることで知られている。Snは融点が高いため300より高温で用いることはできず、CuもSnも高温用途に適用するには耐酸化性が不十分である。耐酸化性を必要とする場合として、水蒸気と空気の雰囲気中で固体コークスを酸化により周期的に除去する場合がある。この場合、浸炭性プロセスガスと接触する金属表面は、十分な耐酸化性も必要とする。そのため多くの用途でSn合金、純Cu、低合金Cuは耐浸炭材料の候補から除外される。脱炭工程を除外できるプロセスであっても、検査などによる操業中断後の再始動時など、温度と圧力の変化を引き起こす操作は、耐酸化性のある合金を用いることで実行し易くなる。温度や供給原料の品質といったプロセス変動や、上流側の処理設備の機能によって、硫黄、塩素、アルカリ金属化合物、水蒸気、酸素などでプロセスガスが汚染される可能性がある。その結果、表面酸化膜で保護されていない銅合金は、腐食およびエロージョンの影響を受ける。同様に、酸化クロムで保護されているクロム含有銅合金は、酸化クロムの耐酸化性に限界があるため、上記の化合物によって損傷を受ける。また、銅は500より高温で蒸気圧が高く、錫は更に高いので、これらの元素が金属の表面に存在すると、これらの元素の蒸気がプロセス反応系へ搬送されていって、構造材料、プロセス液体、触媒などを汚染したり、保護材料の膜厚を減少させたりする。

10

20

【0015】

構造材料にSn、Cuのような耐性金属あるいは耐浸炭金属の薄い層を被覆する技術が存在しており、アメリカ合衆国特許5,863,418およびヨーロッパ特許公開公報09003424に記載されている。上記の薄層は厚さ200μm以下程度であり、エロージョンや蒸発によって、更には構造材料との反応によって消耗するため、約500より高温での使用寿命が不十分となる。腐食性のガスに曝されている表面を周期的に再被覆するには、プロセス設備を解体し、被覆対象の表面を清浄化した後、被覆を行なうか、あるいは、プロセス装置内で清浄化と再被覆とを行なうか、いずれかが必要になる。前者の方法では長期間の操業停止が必要であり、後者の方法では、装置内部で清浄化および被覆と生成被膜の健全性（無欠陥性）の確認とを行なう高価な方法を新たに設計・開発する必要がある。したがって、薄層を周期的に再被覆するのは技術的にも経済的にも実用的でない。

30

【0016】

他の方法として、"The Aluminum Bronzes", Macken, PJ, Smith, AA, Copper Development Assn., 55 South Ardley Street, London, W. 1, Second Publication 1966, CDA Pub. No. 31, 263 PP; 1966に、Cu基固体部材を作製する方法が記載されているが、400~500より高温でCu合金の機械的強度が低いため、圧力下を負荷される部材や、全寿命期間にわたって構造の健全性を維持するために何らかの他の手段を講じる必要がある部材としては、約500より高温での適用は無理である。

40

【0017】

このような一時凌ぎの対策では、プロセス設備のメタルダスティング発生に関連した保守コストや二次損傷リスクの予測力としての操業方針が明確でないという現状の問題を解消することにはならない。

【0018】

このような一時凌ぎの対策では、新たに開発されるエネルギー効率の高い改質方法、すなわち炭化水素原料の必要量を低減すると同時に温暖化効果ガスの排出量も低減することによって石油化学プラントおよび化学プラントの設備および操業のコストを低減し且つ環境持続性を高めた方法を広く受け入れる技術的な基盤とはなり得ない。

50

【0019】

荷重支持材料あるいは構造材料の表面に薄層を被覆する方法には、短寿命であるという欠点があり、この点で本発明とは本質的に相違する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

そこで本発明の目的は、固体炭素質材料のガス化、炭化水素の熱分解および触媒改質、特に低硫黄条件および低硫黄且つ低水分条件で行なわれる処理のように、CO含有雰囲気、炭化水素含有雰囲気、固体炭素含有プロセスに用いるための請求項1に記載した銅基合金を提供することである。

10

【0021】

本発明の他の目的は、固体炭素質材料のガス化、炭化水素の熱分解および触媒改質、特に低硫黄条件および低硫黄且つ低水分条件で行なわれる処理のように、CO含有雰囲気、炭化水素含有雰囲気、固体炭素含有プロセスにおいて耐性を備えた製品を提供することである。

【0022】

本発明の他の目的は、固体コークスの生成を触媒活性化する能力のない表面を備えた製品を提供することである。

【0023】

本発明の更に他の目的は、固体炭素質材料のガス化、炭化水素の熱分解および触媒改質、特に低硫黄条件および低硫黄且つ低水分条件で行なわれる処理のように、CO含有雰囲気、炭化水素含有雰囲気、固体炭素含有プロセスに用いるために、浸炭、メタルダスティング、コーキングに対して耐性を備えた製品を提供することである。

20

【0024】

本発明の他の目的は、高速のガスとプロセスガス流中の浮遊粒子とに起因するエロージョンあるいはアブレーションによる材料損失に対して耐性を備えた製品を提供することである。

【0025】

本発明の他の目的は、浸炭、メタルダスティング、コーキングに対する耐性がある銅基合金を、銅基合金自体の機械的強度が不足する温度で用いることができる製品を提供することである。

30

【0026】

本発明の他の目的は、耐食性部材の最小厚さが少なくとも0.5mmであり複合材料として450~650での使用に適し、また、耐食性部材の最小厚さが少なくとも1.0mmであり複合材料として650より高温での使用に適した、複合材料の一部材としての銅基合金を提供することである。

【0027】

本発明の他の目的は、荷重支持構造部材を提供することであり、特に製品を現実の用途において長寿命にすることである。

【0028】

本発明の他の目的は、銅蒸発による材料損失に対する耐性を備えた製品を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0029】

上記の各目的は、以下に説明するように少なくとも2種類の合金から成る製品で達成される。各合金はそれぞれの要件を満たす必要がある。先ず、一方は荷重保持部材であり、プロセスで必要とされる温度および圧力に対して機械的な安定性を提供する。メタルダスティング、浸炭、コーキングを引き起こす環境に曝される表面を、十分な厚さを持つ耐食部材で被覆する。この耐食部材は、Al:2~20wt%、望ましくは4~9wt%である組成を持つCu-Al基合金で形成されている。

50

【0030】

この合金は更に、耐酸化性と製造製を最適化するための添加元素として、Si : 0 を超え 6 wt% 以下、望ましくは 0.05 ~ 5 wt%、より望ましくは 0.5 ~ 3 wt%、最も望ましくは 0.5 ~ 2 wt% を含有することができる。

【0031】

Fe、Ni、Co、Mnの総量：0 ~ 20 wt%。耐メタルダスティング性を最適化するには Fe + Ni + Co + Mn の総量は 6.0 wt% 未満とし、これら個々の元素の含有量は 4.0 wt% 未満とする。最も望ましくは、Fe + Ni + Co + Mn の総量は 1.0 wt% 未満とする。種々の合金添加元素についての詳細は以下において特に耐食 Cu - Al 基合金に関する部分で説明する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

荷重支持部材と耐食部材とを機械的に接合することができる。しかし、製品全体にわたって構造的な健全性（無欠陥性）を確保し、製品の壁部での熱伝導性を十分に確保するために、異種部材間は両者の接触表面全体にわたって冶金的に接合する必要がある。耐食部材の必要厚さは、材料の蒸発、酸化エロージョン、荷重支持部材中への拡散、荷重指示部材から耐食合金への元素の拡散によって決まる。拡散プロセスは図1に示すように進行し、耐食合金の厚さが不足すると製品の耐食性が継続的に低下する。したがって、約 700 より高温で長期間使用する場合には、耐食合金の厚さは 1 mm 以上としなくてはならない。更に、銅の蒸発やエロージョンというような別の劣化機構も働く場合には、温度範囲が 450 ~ 700 であっても 1 mm 以上の厚さが必要である。このような劣化機構が働かない場合には、650 未満の温度では厚さ 0.5 mm でもよい。

20

【0033】

荷重支持部材

荷重支持部材は、高温強度について実績がある合金、例えば UNS N08810, UNS N08811, UNS N06601, UNS 34709 などから成る。用いる合金は、温度、部材壁両側での圧力差、荷重支持部材の重量と耐食部材の重量の和として定義される製品総荷重、といった製品使用条件において十分に高い機械的強度を備えている必要がある。更に、入手した状態で圧力容器認定などの法規制および標準化規定を満たす合金を用いる。また、荷重支持部材の全表面が耐食合金で被覆されていない場合には、使用環境に対して十分な耐食性を合金自体が持つ必要がある。

30

【0034】

耐食部材

CO 含有雰囲気中にて、および / または炭化水素含有雰囲気中にて、または固体炭素質材料のガス化、炭化水素の熱分解および触媒改質特に低硫黄条件下および低硫黄且つ低水分条件下での触媒改質のような固体炭素含有プロセスにて、浸炭、メタルダスティング、コーキングおよび酸化に曝される製品の表面を、特性向上のための添加元素を含有することがある Cu - Al 合金で被覆する。本発明で規定した複合材料の形で 450 ~ 650 で用いるには、耐食部材の最小厚さは 0.5 mm 以上とする。650 より高温で用いるには、耐食部材の最小厚さは 1.0 mm 以上とする。

40

【0035】

以下に、耐食合金の種々の合金元素について説明および規定する。

【0036】

アルミニウム

アルミニウムは、微量の酸素のみを含む環境中であっても温度範囲 300 ~ 1300 で合金の表面にアルミナ保護層の生成を可能とするために必要な成分である。アルミニウムは、主たる機械的性質を損なうことなく約 9 wt% まで添加することができる。このレベルの添加量であれば、対象とする用途の大部分に必要な耐食性を達成するのに十分であると考えられる。必要な場合には Al 添加レベルを高くしてもよいが、冷間加工性が制限される。しかし、そのようなレベルの添加は、例えば円筒チューブなどの熱間押出品や熱間

50

圧延バーやプレートには適用してもよい。アルミニウムの添加量は、20 wt% 以下、望ましくは13 wt% 以下、最も望ましくは9 wt% 以下とし、2 wt% 以上、望ましくは4 wt% 以上とする。

【0037】

シリコン

シリコンは、本発明のタイプの合金において、純粋のアルミナよりも生成速度の速いアルミノシリケートの生成により、アルミニウムによる保護効果を促進するために用いることができる。本発明のタイプの合金においては、保護酸化物の生成は低温で開始することが望ましい。そのため、特にAl含有量が約8%未満のときには、低温での酸化物生成を促進するためにシリコンを添加することができる。しかし、シリコンには合金の融点を著しく低下させる作用がある。実用上のシリコン含有量の上限は6%である。

10

【0038】

したがって、シリコン含有量は0を超え6%以下、望ましくは0.05~5%、より望ましくは0.5~3%、最も望ましくは0.5~2%とする。

【0039】

ニッケル、鉄、コバルト、マンガン

遷移金属、特に鉄、ニッケル、コバルトは、コークス生成に対して強力な触媒作用を持つことが知られている。合金表面に生成されるアルミナ層の保護性能は、それに比例して高レベルの上記元素の添加を可能にするが、鉄、ニッケル、コバルトの総量は20 wt% 以下である。

20

【0040】

ニッケルには下記の作用がある。コバルトも弱いと同様に下記作用がある。

【0041】

合金の融点を約1100 にまで上昇させ、それにより合金の使用上限温度を上昇させ、その結果、

Cu-Al2元合金の融点すなわち約1030~1080 より高温を用いた製造方法を適用することが可能になり、そして、

約800 ~ 約1100 という高温での機械的強度が向上する。

【0042】

ニッケル、コバルト、鉄および/またはマンガンの含有量が増加すると、浸炭傾向が強まり、耐メタルダスティング性および耐コーキング性が低下する。そのため、これら元素の含有量は、効果的な製造方法を可能とする範囲でできるだけ少量にする方がよい。耐食性の劣化を防止できる実用上の上限は20 wt% である。合金中のニッケルは全部または一部を鉄および/またはコバルトで代替できる。

30

【0043】

本発明の純粋なCu-Al合金は、Al含有量に応じて融点が1030 ~ 1080 である。耐メタルダスティング性および耐コーキング性を最適化するには、Fe、Mn、Ni、Coの群の各元素の含有量は個々に4.0 wt% 未満とする。これら元素の総量は6.0 wt% 以下、望ましくは1.0 wt% 以下とする。

【0044】

鉄はCu-Al合金の熱間加工性を高めるために用いることができ、添加量は10 wt% 以下、望ましくは5 wt% 以下、最も望ましくは0.5~4 wt% 以下とする。

40

【0045】

反応性添加成分

高温での耐酸化性を更に高めるために、一般的な方法として、希土類金属(REM)、例えばイットリウム、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、および/またはセリウムを添加する。この群の1種以上の元素を個々の含有量で1.0 wt% 以下添加する。これらの元素の総量は、3.0 wt% 以下、望ましくは0.5 wt% 以下、最も望ましくは0.01~0.2 wt% 以下とする。

【0046】

50

銅

本発明の合金の残部を成す主成分は銅である。銅は触媒作用およびコーキングに対して耐性を持つことが知られている。今日まで純銅は、酸素と接触した場合に酸化速度が大きいため、本発明の対象とする用途には適用できなかった。合金の銅含有量は、上限は98 wt%以下とするが、下限は60 wt%以上、望ましくは74 wt%以上、最も望ましくは80 wt%以上とする。

【0047】

当業者にとっては明らかであるが、Cuの一部をZnで代替しても合金の性質は僅かにしか変わらない。

【0048】

また、本発明の合金は、通常用いる添加成分および不純物を含有する。これは以下に規定する。

【0049】

添加成分

添加成分は、SやOを除去して溶湯を浄化するためや鑄造物の加工性を高めるためといった冶金プロセス上の理由で用いられる。このような添加成分としては例えばB、Ca、Mgがある。これら元素が合金の性質に対して悪影響を及ぼさないために、各元素について個々の添加量は0.1 wt%未満とする。

【0050】

加えて、既に記載したAl、Si、Ce、Fe、Mnなどの元素の幾つかを冶金プロセスおよび加工性のために添加することができる。これらの元素の許容濃度は既に説明したとおりである。

【0051】

不純物

不純物とは、溶解原料としてのスクラップからの汚染物質および製造プロセスでの汚染物質に起因する不要な混入元素である。

【0052】

本発明の製品は、従来の金属加工法および金属成形法によって機械加工および製造して、チューブ、パイプ、プレート、ストリップ、ワイヤの形態の複合材料として得られる。あるいは、公知の堆積技術を用いて、荷重支持部材から成る半製品の表面に耐食合金を堆積させることにより本発明の製品を製造することもできる。

【実施例】

【0053】

実施例1～5は、Cu基合金の耐食性に関するものであり、特にメタルダスティング、浸炭、コークス形成に対する耐性と、自己回復性を持つ保護酸化物の生成能力と、合金組成の選定とに関するものである。

【0054】

実施例6～9は、機械的性質および耐食性についての所定値を満たす最終製品の具体例に関する。

【0055】

〔実施例1〕

管状炉内の強いコークス生成環境中で静的な研究室実験を行なった。標準的な品質のステンレス鋼と本発明のCu基合金A～Mについて、耐メタルダスティング性を測定し評価した。表1に供試材の化学組成を示し、表2に本発明のサンプルA～Qの化学組成を示す。含有量は全てwt%で表示した。

【0056】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

合金	C	Cr	Ni	Mo	N	Si	Mn	P	S	Ti	Ce
304L (バー)	0.013	18.35	10.15	0.39	0.043	0.42	1.26	0.024	0.004		
304L (プレート)	0.015	18.20	10.10	0.39	0.043	0.43	1.42	0.021	0.001	—	—
合金 800HT	0.063	20.37	30.10	0.05	0.009	0.73	0.53	0.009	0.001	0.5	—
353MA	0.052	25.10	34.10	0.20	0.175	1.56	1.40	0.020	0.001	—	0.06

10

【0057】

【表 2】

表 2

	Al	Ni	Fe	Si	Mn	Cr	Co	Ce	Zr	La	Cu
A	8.0	0.02	0.02		0.005	0.002			0.0001		残部
B	5.6	<0.1	<0.1	1.7	<0.1	<0.1	<0.1			0.0014	残部
C	9.5	<0.1	<0.1	4.8	<0.1	<0.1	<0.1			0.0012	残部
D	8.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			0.0004	残部
E	6.3	<0.1	<0.1	0.6	6.3	<0.1	<0.1			0.0007	残部
F	15.1	10.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			0.0004	残部
G	2.8	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1			0.016	残部
H	6			2							残部
I	8			2	8						残部
J	10.7	7.0		<0.1	6.6					0.0018	残部
K	15	15									残部
L	12.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1			0.075	残部
M	4.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.068		0.055	残部
N	9.6						5.0				残部
O	13.7						9.8				残部
P	10.5	<0.5	3.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1				残部
Q	8.1	<0.1	<0.1	2.1	<0.1	<0.1	<0.1				残部

20

30

40

【0058】

試験サンプルはプレート（板材）またはバー（棒材）から長方形（約 10 × 12 × 3 mm）に切り出し、600メッシュまで研磨した。試験サンプルの一部は 1.8 M HNO₃ + 1.6 M HF 中、50 で 8 ~ 40 分の標準的な酸洗か、または、電解研磨（50 g CrO₃ + 450 ml オルト燐酸、20 V）で処理した。試験前にサンプルをアセトン中で洗浄し、未加熱の炉内に装入した。酸素分圧を低くするために炉内に純水素を 3 時間

50

流した後に、反応ガスを導入し、所定温度に加熱した。ガス流量は 250 ml/min とし、これは試験片表面でのガス流速 9 mm/秒 に対応する。20分加熱して温度を 650 で安定させた。導入した状態での反応ガスの組成は $25\% \text{ CO} + 3\% \text{ H}_2\text{O} + 72\% \text{ H}_2$ であった。研究室熱処理は、直径 25 mm の石英管内で 650×1000 時間行なった。炭素活量を上昇させてメタルダスティングの開始を促進するために、 $100 \sim 200$ への冷却と 650 への回帰の温度サイクルを4回行なった。各回の保持時間は約 $4 \sim 5$ 時間であった。

【0059】

試験後にコークスとグラファイトを洗浄除去したサンプルの重量損失を図2に示す。図中の各サンプルを表3に表示した。

【0060】

【表3】

表3

サンプル	合金	製品形態	表面状態
1	304L	バー	焼鈍
2	304L	バー	電解研磨
3	304L	バー	研磨
4	304L	バー	酸洗
5	304L	プレート	焼鈍
6	304L	冷間圧延プレート	研磨
7	304L	冷間圧延プレート	電解研磨
8	800 HT	プレート	研磨
9	800 HT	プレート	酸洗
10	353 MA	プレート	過剰酸洗
11	合金A	プレート	無処理

【0061】

図2に示したように、比較鋼（サンプル1～10）はいずれも 1000 時間の暴露でピットとコークスの生成を伴うメタルダスティングが起きており、重量増加が測定された。これに対して本発明の合金（サンプル11）は、試験雰囲気では事実上反応せず重量変化もコークス生成も起きなかった。サンプル11は同様の雰囲気中で 4000 時間（ 650 で 4×1000 時間）の暴露試験でも重量も外観も変化しなかった。

【0062】

〔実施例2〕

表2の合金B～Oをアルゴン保護雰囲気中で溶製し鑄造した。これらの合金は、 $300 \sim 1050$ の温度範囲で酸化雰囲気中でアルミナまたはアルミニウム含有酸化物の保護層を生成する組成であり、耐酸化性が高く銅の蒸発が抑止されるので、銅の蒸発による材料損失に対する耐性が高い。これを示したのが表4であり、7種類の銅基合金について大気中で 48 時間～ 454 時間の繰り返し酸化した後の平均重量変化（ $\text{g}/(\text{m}^2 \text{ 時間})$ ）を示してあり、 400 および 550 では合金間でほとんど差は認められない。

【0063】

更に高温になると、合金Dは他の合金よりも明らかに耐酸化性が劣っている。合金Eに生成した酸化膜は 850 からの冷却中に剥落（スポーリング）し易い。図3に示したように、 850 での耐酸化性は合金B、L、Nが優れている。この結果から、最適の耐酸

化性は、Alを9wt%以上含有するか、または、AlとSiを $Al + 2 \times Si$ (wt%)が9以上となるように含有する場合に、達成されることが分かる。後者の場合、合金Bの結果から、良好な耐酸化性を得るには5.6wt%のAl含有量に対してSi含有量は1.7wt%で十分であることが分かる。

【0064】

Co含有量が5wt%の場合には耐酸化性は全く劣化しないが、Co含有量が10wt%の場合には若干の耐酸化性の劣化が認められる。同様に、Mn含有量が6.3wt%の場合には酸化物の剥落が起き易い。鉄およびニッケルは耐酸化性に対してマンガンおよびコバルトと同様な作用効果を持つものと考えられる。したがって、最適な耐酸化性を得るために、合金組成は、5~12wt%のAl、1~3wt%のSi、6wt%未満の(Fe + Mn + Ni + Co)が望ましい。

【0065】

【表4】

表4

	B	D	E	L	N	O	P
400°C	0.0024	0.0015	0.0049	0.0024	0.0048	0.0023	0.0016
550°C	0.0022	0.0013	0.0031	0.00095	0.0015	0.00094	0.0041
700°C	0.014	0.052	0.010	0.0073	0.015	0.017	0.012
850°C	0.030	0.58	-0.038	0.022	0.0048	0.062	0.054

【0066】

〔実施例3〕

表2の合金組成Qのサンプルをアルゴン保護雰囲気中で溶製し鑄造した。得られた合金を23mbarのCOガス中にて600で465時間暴露した。このCOガスの初期組成は、 $^{13}C^{18}O$ 同位体のCO分子と $^{12}C^{16}O$ 同位体のCO分子との混合ガスであった。 $^{13}C^{18}O$ および $^{12}C^{16}O$ から $^{13}C^{16}O$ および $^{12}C^{18}O$ への変換速度を測定することにより、COの崩壊と再結合に関する合金Qの触媒活性を求めた。崩壊反応は、どのようなメタルダスティングにおいても第一段階として重要な浸炭およびコークス生成のプロセスであると考えられる。合金Qの存在下における $^{13}C^{18}O$ および $^{12}C^{16}O$ の変換を、質量分析による測定結果として図4に示す。比較として、図5には同じガスの空炉内での変換を示す。炉はシリカ製である。合金Qとシリカ製空炉との間で、触媒活性の実質的な差異は何ら認められない。後者は不活性な物質であると考えられるから、合金QはCOに対して触媒活性が全く無く、CO含有ガス中で耐メタルダスティング性、耐浸炭性、耐コークス化性が極めて優れていると考えられる。

【0067】

〔実施例4〕

管状炉を用いて強浸炭性雰囲気中で研究室暴露試験を行なった。1000でのコークス化傾向を、標準的なステンレス鋼と、表1および表2の幾つかの銅基合金とについて相対評価した。

【0068】

鑄造材から長方形の試験サンプル(約10×15×3mm)を切り出し、600メッシュまで研磨した。試験前にサンプルをアセトン中で洗浄し、加熱前の炉内に装入した。酸素分圧を低くするために炉内に純水素を3時間流した後に、反応ガスを導入し、所定温度に加熱した。ガス流量は250ml/minとし、これは試験片表面でのガス流速9mm/秒に対応する。30分加熱して温度を1000で安定させた。導入した状態での反応

ガスの組成は83%CO + 17%H₂であった。研究室熱処理は、直径25mmの石英管内で1000 × 100時間行なった。

【0069】

このコークス化試験の結果をサンプル表面のコークスおよびグラファイトの生成による重量増加として表5に示す。

【0070】

【表5】

表5

材料	1000°Cでのコークス生成 [mg/cm ² /100h]
合金800HT	5.2
P	1.0
Q	0
L	0
N	0.5

10

20

【0071】

比較的少量のCo、Ni、Feでも銅基合金の耐コークス化性にとって致命的であることが認められる。したがって、最適特性を得るには、Fe + Ni + Co + Mnの総量を3wt%未満にする必要があることが分かる。ただし、標準材料である合金800HTに比べれば、Fe + Ni + Co + Mnの総量を6wt%までにしても、本発明の合金の方が優れている。

【0072】

〔実施例5〕

図6に、Thermo-calcにより計算したAl含有量8wt%におけるCu-Ni-Alの状態図を示す。曲線1は固相/液相温度、曲線2はNiAl相の安定領域、曲線3は最密立方晶Cu-Ni固溶体(少量のAl含有可)を示す。曲線4は、純粋なCu-Al相(相)の安定領域である。

30

【0073】

図6および表6は、92wt%(Cu + Ni) - 8wt%Al合金の固相/液相温度に及ぼすCu、Ni、Alの各含有量の影響を示す。図6に示すように、Ni含有量が約20wt%を超えたときにのみ、合金の融点が1100を超えらる。

【0074】

図7および表6は、Cu-Al-Ni合金の固相温度および炭素溶解度に及ぼすNi、Cu、Alの各含有量の影響を示す。図示のように、Ni含有量が約10wt%を超えると、Ni含有量の増加に伴い炭素溶解度が急激に増加する。合金の浸炭速度は合金の炭素溶解度によってほぼ決定し、メタルダスティングおよびコークス化の現象も炭素溶解度の増加に伴って顕著になると考えられる。したがって、合金の炭素溶解度はできるだけ低い方が望ましく、そのため、耐浸炭性、耐コークス化性、耐メタルダスティング性を最適化するには、ニッケル含有量は10wt%未満、望ましくは1wt%未満とする。

40

【0075】

ニッケル含有量をこのように低レベルにして最適特性を得る理由は、炭素溶解度に対する影響以外に、ニッケルがコークス化に対して触媒作用を持つという望ましくない事実があるためである。

【0076】

50

【表 6】

表 6

サンプル	Ni (wt%)	Al (wt%)	Cu (wt%)	固相線温度 (°C)	750°Cでの 炭素溶解度 (炭素g/合金g)
R	0	4	96	1070	2.50E-13
S	2	4	92	1080	3.30E-13
T	5	4	91	1090	3.50E-13
U	10	4	86	1100	6.60E-13
V	20	4	76	1130	5.00E-12
W	0	8	92	1040	9.65E-13
X	2	8	90	1030	8.22E-13
Y	5	8	87	1040	5.40E-13
Z	10	8	82	1070	3.00E-13
AA	20	8	72	1100	8.00E-13
比較サンプル1	60	4	36	1270	1.90E-07
比較サンプル2	60	8	32	1200	7.00E-08
比較サンプル3	30	4	66	1160	7.00E-11
比較サンプル4	40	4	56	1190	1.20E-09
比較サンプル5	50	4	46	1230	1.90E-08
比較サンプル6	30	8	62	1130	7.00E-12
比較サンプル7	40	8	52	1150	1.00E-10
比較サンプル8	50	8	42	1180	2.40E-09

【0077】

〔実施例6〕

当業者には理解されることであるが、本発明の製品は高温すなわち約400以上の温度では荷重支持部材を併用して設計する必要がある。そのために、銅基合金を加工して前述した種々の形状の構造材料として複合材料すなわちパイメタル構造の部材とすることができる。複合化は特に、合金の鉄およびニッケルの含有量が少ない場合に妥当である。本発明の製品はチューブ、プレート、ストリップ、ワイヤといった形状をしており、内部の荷重支持層の片面または両面に、前記各実施例で規定したCu基合金を被覆する。合金と荷重支持部材との複合化に用いることができる方法として、荷重支持部材に本発明の合金を被せまたは外チューブおよび/または内チューブとして用い、共押しする方法、共溶接する方法、共引き抜きする法、絞る方法などがあるが、いずれも後から熱処理して両部材間を冶金的に接合する。同様に、2枚以上のプレートまたはストリップを重ねて熱間圧延または冷間圧延してプレートまたはストリップにする方法もある。複合プレートまたは複合ストリップの別の製造方法として、荷重支持材と本発明の合金の異種プレートまたは異種チューブを複数枚、爆発溶接する方法もある。荷重支持部材に外部材および/または内部材を複合する別の方法として、HIP（熱間等方プレス）やCIP（冷間等方プレス）のような粉末冶金法もある。この場合は、荷重支持部材の形状は、チューブ、パイプ、プレート、ストリップ、ワイヤ、その他製品に合わせた形状にできる。プレス成形した複合材料を更に熱間押し、溶接、引き抜き、鍛造などにより加工する。

【0078】

複合材料を製造する別の方法として、荷重支持部材の表面に銅とアルミニウムを電解被覆し、その後必要に応じて焼鈍して被膜を均質化する方法や、蒸発、パックスメンテーション、スパッタリング、化学蒸着(CVD)などにより銅およびアルミニウムを気相製膜する方法がある。

【0079】

荷重支持部材にアルミニウムおよび銅を堆積させる方法として、融液中への浸漬や、肉盛溶接も可能である。これらの方法は前述のどの形状の製品の製造にも適用できる。種々の被覆方法を用いて銅およびアルミニウムを合金に供給することも可能である。その場合には、最終的に熱処理を施して合金を均質化し、耐食性を維持する必要がある。

【0080】

前述のようにして製造した複合ストリップや複合プレートを長手方向に溶接したり螺旋状に溶接して、内面および/または外面にCu基合金が被覆された複合チューブとすることができる。

【0081】

上述した各形状の製品に適した荷重支持材は、使用温度範囲で十分な機械的強度および耐酸化性を持つ既存の高温用合金であって、本発明が対象とする環境中で用いるには耐メタルダスティング性、耐浸炭性、耐コークス化性、耐窒化性が不足している高温用合金である。例えば、700未満の温度用としては、クロム、モリブデン、バナジウム、ニオブ、タングステン、炭素および/または窒素などを添加して高温強度を高めたマルテンサイト鋼、ベイナイト鋼、フェライト鋼がある。一般に約500以上では、多くの場合に鉄-クロム-ニッケル系オーステナイト合金を用いるが、この合金を荷重支持材として機械的強度を高めるために、モリブデン、バナジウム、ニオブ、タングステン、炭素および/または窒素などを添加することができる。上記2つの合金群において、クロムおよび場合によってはアルミニウムおよび/またはシリコンを用いて荷重支持部材としての耐食性を高める。本発明の製品が上記のような荷重支持材の両面に本発明の耐食Cu合金を被覆した複合材料である場合には、本発明の合金によって所要の耐食性が付与される。この方法によれば、適用しようとする用途に対して耐食性のために合金の使用上限温度が限定されている場合、この合金を荷重支持部材として用いれば元々の上限温度より高温でも用いることができる。本発明の製品が荷重支持材の片面のみに本発明の耐食Cu合金を被覆した複合材料である場合には、荷重支持部材は露出側の表面が曝される環境に対しては十分な耐食性を持つ必要がある。

【0082】

〔実施例7〕

メタルダスティング条件下で用いるチューブ製品を種々の要件に適合させて設計する方法の一例として、最終チューブ製品について説明する。

【0083】

腐食性ガスの熱をチューブ壁を介して交換する用途に用いるチューブは、合金800HT(UNS N08811)の荷重支持部材の内面および外面にCu-8.5wt%Al-1.0wt%Si-0.5wt%Feの組成を持つCu基合金の保護層を被覆してある。このチューブの一例は、直径60.3mm、総肉厚3.91mmである。この最終製品においては、外側耐食層が厚さ1.0mm、内側耐食層が厚さ0.7mm、荷重支持部材が厚さ2.2mmである。900において、ASMEボイラーおよび圧力容器規格、セクションVIII、デヴィジョンIに準拠した最大許容圧力降下は約5.5barである。ガス自体が熱媒体であるので、絶対圧力範囲10~100barで運転するプロセスであったとしても、ブ壁を挟んだ圧力降下は5bar未満であると考えられる。このように、前節で説明した製品は900のような高温で用いるのに必要な要件を満たす。

【0084】

当業者にとっては明らかであるが、内面のみまたは外面のみに耐食合金を被覆したチューブ製品も、種々の寸法および組成のCu基合金および荷重支持合金を用いて製造できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

〔 実施例 8 〕

本実施例は、温度範囲 4 5 0 ~ 7 0 0 の炭素活量が 1 より大のガスを内部に流し、外面が温度 2 0 0 ~ 7 0 0 の空気で冷却されるチューブである。そのため、このチューブは内面を耐メタルダスティング性 Cu 基合金で被覆するが、外面は高温空気に対して十分な耐酸化性を持たなくてはならない。合金 6 0 0 (U S N N 0 6 6 0 0) のような適正な合金で肉厚 6 mm とし、内面に厚さ 2 mm の Cu - 7 A l - 0 . 2 S i - 0 . 5 w t % N i 合金を被覆すると、内部圧力 1 0 bar で 1 0 年以上の使用壽命が得られる。

【 0 0 8 6 】

〔 実施例 9 〕

本実施例は、水蒸気を内部に流し、温度範囲 2 0 0 ~ 6 0 0 の炭素活量が 1 より大であるガスで外部から加熱されるチューブである。この場合、外面がメタルダスティング条件に曝されるが、内面は炭素の関与する腐食環境には曝されない。そのため、このチューブは外面を耐メタルダスティング性 Cu 基合金で被覆し、十分な耐水蒸気腐食性および機械的強度を持つ合金を用いて荷重支持部材を作製する。後者の要件を満たす合金の 1 つは合金 8 0 0 H T (U N S N 0 8 8 1 1) である。外径 5 0 mm、肉厚 3 . 7 mm のチューブの外面に、厚さ 0 . 9 mm の Cu - 5 . 8 w t % A l - 1 . 0 w t % S i の層を被覆した。この場合、合金 8 0 0 H T の肉厚を 2 . 8 mm とし、最大内部水蒸気圧力 1 0 0 bar まで耐えるようにした。

10

【 図面の簡単な説明 】

20

【 0 0 8 7 】

【 図 1 】 図 1 は、初期厚さ 2 0 0 μ m の Cu - 8 % A l 薄膜の 7 5 0 × 4 年間保持後の Cu および A l の理論拡散プロファイルを示す。

【 図 2 】 図 2 は、本発明のサンプル 1 個と比較サンプル数個とについて、 $2.5\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ 中で 6 5 0 × 1 0 0 0 時間 (室温まで冷却 4 サイクル) 保持後の重量損失を示すグラフである。

【 図 3 】 図 3 は、7 種類の耐食 Cu - A l 基合金について、大気中で 8 5 0 に保持中の酸化重量変化を示す。

【 図 4 】 図 4 は、合金 Q の試験片を装入し 6 5 0 に保持した炉内において、同位体組成が種々に異なる CO 分子の分圧を示す。

30

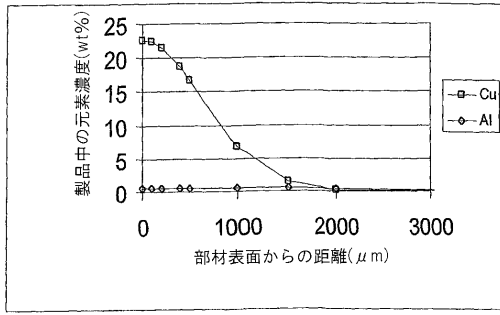
【 図 5 】 図 5 は、6 5 0 に保持した空炉内において、同位体組成が異なる CO 分子の分圧を示す。

【 図 6 】 図 6 は、Cu - Ni - A l 状態図の A l 含有量 8 w t % における断面を Thermo-calc による計算結果で示したものであり、図中の 1 は液相、2 は A l N i 相、3 は F C C 相、4 は B C C 相である。

【 図 7 】 図 7 は、4 w t % A l で Cu と Ni の割合を種々に変えた合金の 7 5 0 における炭素溶解度 (炭素 (g) / 合金 (g)) を示す。

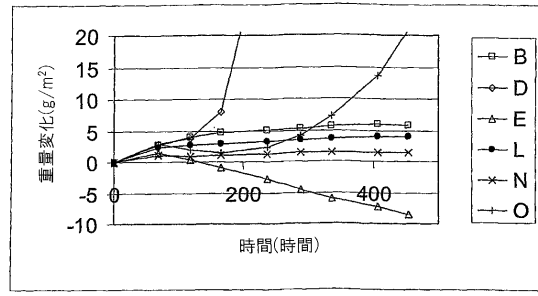
【 図 1 】

Figure 1



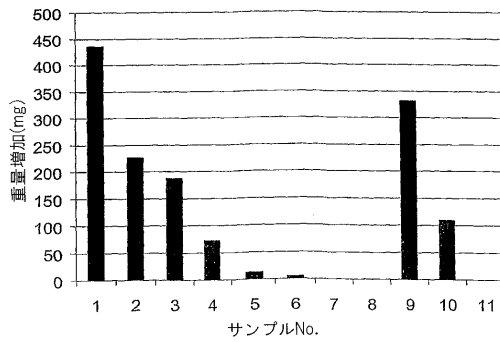
【 図 3 】

Figure 3



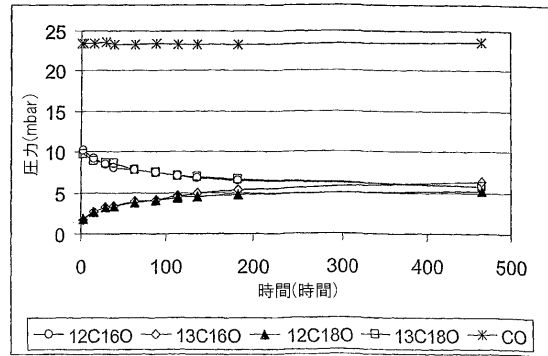
【 図 2 】

Figure 2



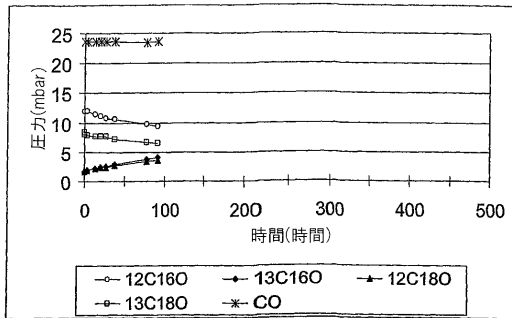
【 図 4 】

Figure 4



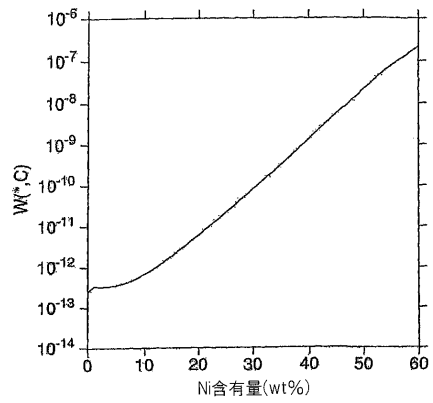
【 図 5 】

Figure 5



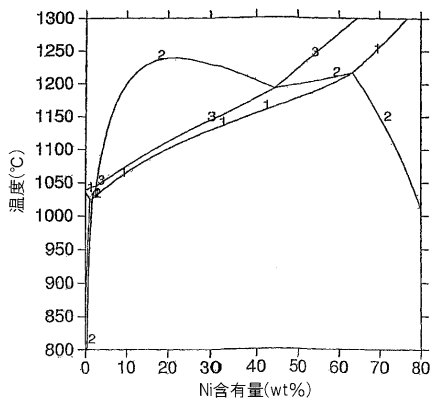
【 図 7 】

Figure 7



【 図 6 】

Figure 6



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/SE 2004/001174
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC7: C22C 9/01, C10G 75/00 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)		
IPC7: C22C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
SE,DK,FI,NO classes as above		
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.
Y	WO 03014263 A1 (EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY), 20 February 2003 (20.02.2003), [0014],[0020],[0021], table --	1-6,7-9, 10-11
Y	US 5866743 A (HEYSE ET AL), 2 February 1999 (02.02.1999), column 16, line 47 - line 67 --	1-6,7-9, 10-11
A	US 4071359 A (CHESKIS ET AL), 31 January 1978 (31.01.1978) --	1-11
A	US 2778733 A (JEAN LEON MAURICE FREJACQUES), 22 January 1957 (22.01.1957) --	1-11
<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 application or patent 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 November 2004		Date of mailing of the international search report 18-11-2004
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86		Authorized officer NILS ENGNELL/BS Telephone No. +46 8 782 25 00

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/SE 2004/001174

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 1154642 B (VEREINIGTE DEUTSCHE METALLWERKE AKTIENGESELLSCHAFT), 19 Sept 1963 (19.09.1963) -- -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

30/10/2004

International application No.

PCT/SE 2004/001174

WO	03014263	A1	20/02/2003	CA	2452097 A	20/02/2003
				EP	1412454 A	28/04/2004
				US	6737175 B	18/05/2004
				US	20030029528 A	13/02/2003
US	5866743	A	02/02/1999	US	RE38532 E	08/06/2004
				US	5849969 A	15/12/1998
				AU	6161094 A	15/08/1994
				CA	2153231 A	21/07/1994
				CN	1043037 B	21/04/1999
				CN	1119430 A	27/03/1996
				DE	69423875 D,T	03/08/2000
				DE	69433634 D	00/00/0000
				EP	0677034 A,B	18/10/1995
				EP	0962436 A,B	08/12/1999
				JP	3472577 B	02/12/2003
				JP	8505621 T	18/06/1996
				JP	2004051634 A	19/02/2004
				RU	2131406 C	10/06/1999
				SG	79910 A	17/04/2001
				WO	9415896 A	21/07/1994
US	4071359	A	31/01/1978	NONE		
US	2778733	A	22/01/1957	DE	954243 C	13/12/1956
				FR	1068305 A	24/06/1954
				GB	787504 A	11/12/1957
DE	1154642	B	19/09/1963	NONE		

 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ルンドベルイ, マッツ

スウェーデン国, エス - 8 1 1 3 4 サンドビッケン, オデンガータン 1 2

(72) 発明者 ヘルンブロム, ヨハン

スウェーデン国, エス - 8 1 1 6 2 サンドビッケン, クリョーベルガータン 6

(72) 発明者 イョーランソン, ケネス

スウェーデン国, エス - 8 0 2 5 2 ゲーブル, 6 テーエル, エス . カンスリガータン 2 8

(72) 発明者 スツァカロス, ペーテル

スウェーデン国, エス - 1 1 2 4 0 ストックホルム, フリーデムスガータン 2 9 ベー