

(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
2019年5月9日(09.05.2019)



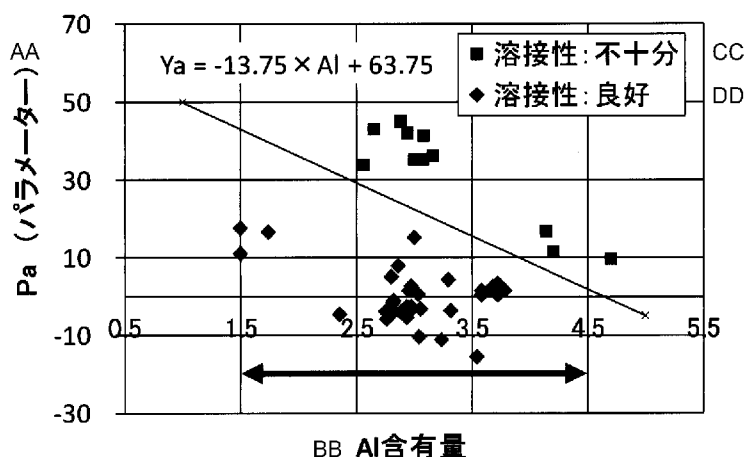
(10) 国際公開番号

WO 2019/088075 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 30/00 (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/040264
- (22) 国際出願日: 2018年10月30日(30.10.2018)
- (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 2017-213608 2017年11月6日(06.11.2017) JP
特願 2018-082803 2018年4月24日(24.04.2018) JP
特願 2018-194816 2018年10月16日(16.10.2018) 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). 遠城 暢平 (ENJO Yohei); 〒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 PHOENIX内本町ビル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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

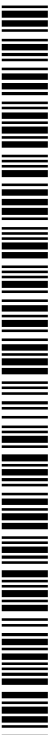
(54) Title: HEAT-RESISTANT ALLOY, AND REACTION TUBE

(54) 発明の名称: 耐熱合金及び反応管



AA Pa (parameter)
 BB Al content
 CC Welding properties: insufficient
 DD Welding properties: excellent

(57) Abstract: The present invention provides a heat-resistant alloy and a reaction tube having exceptional oxidation resistance, mechanical properties such as tensile malleability, and welding properties. This heat-resistant alloy comprises, in mass%, 0.35-0.7% of C, more than 0% and no more than 1.5% of Si, more than 0% and no more than 2.0% of Mn, 22.0-40.0% of Cr, 25.0-48.3% of Ni, 1.5-4.5% of Al, and 0.01-0.6% of Ti, the balance being Fe and unavoidable impurities. In addition, $P_a < Y_a$, where $P_a = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti$, and $Y_a = -13.75 \times Al + 63.75$.



WO 2019/088075 A1

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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 本発明は、耐酸化性にすぐれ、引張延性などの機械的特性、溶接性にすぐれる耐熱合金及び反応管を提供する。本発明の耐熱合金は、質量%にて、C : 0.35%~0.7%、Si : 0%を超えて1.5%以下、Mn : 0%を超えて2.0%以下、Cr : 22.0%~40.0%、Ni : 25.0%~48.3%、Al : 1.5%~4.5%、Ti : 0.01%~0.6%、及び、残部Fe及び不可避免的不純物からなり、 $P_a = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti$ 、 $Y_a = -13.75 \times Al + 63.75$ としたときに、 $P_a < Y_a$ である。

明 細 書

発明の名称：耐熱合金及び反応管

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素ガスを生成する反応管などに用いられる耐熱合金に関するものであり、より具体的には、表面にAl酸化物層を好適に形成することのできる耐熱合金に関するものである。

背景技術

[0002] エチレンやプロピレン等のオレフィン系、スチレンモノマー等のスチレン系の炭化水素は、熱分解装置において、外部から加熱された反応管に炭化水素系原料ガスと水蒸気流体を流通させ、原料流体を反応温度域まで加熱して熱分解することにより生成される。

[0003] 反応管は、高温雰囲気曝され、また、流通する原料ガス等による酸化、浸炭、窒化等の影響を受けやすいため、これらに対するすぐれた耐性が求められている。このため、反応管には、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。

[0004] オーステナイト系耐熱合金は、高温雰囲気での使用中に表面に金属酸化物層が形成され、この酸化物層がバリアとなって、高温雰囲気下で母材を保護する。一方、これら金属酸化物として母材中のCrが酸化され、Cr酸化物(主にCr₂O₃からなる)が形成されてしまうと、Cr酸化物は緻密性が低いため、酸素や炭素の侵入防止機能が十分ではなく、高温雰囲気下で内部酸化を起こし、酸化物層が肥大化してしまうことがある。また、Cr酸化物は、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] これに対し、一般的なオーステナイト系耐熱合金よりもAlの含有量を増やすことで、緻密性が高く、酸素や炭素を透過し難いアルミナ(Al₂O₃)を主体とする酸化物層を母材の表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51-78612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] しかしながら、反応管中のAl含有量が多くなると材料の延性が劣化して高温強度の低下を招く。また、反応管は、複数の管本体を溶接することで全長を長く採ることがあるが、Alの含有量が多くなると、管本体どうしの溶接性が低下し、溶接割れが生じてしまうこともある。

[0008] 本発明の目的は、耐酸化性にすぐれ、引張延性などの機械的特性、溶接性にすぐれる耐熱合金及び反応管を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の耐熱合金は、

質量%にて、

C：0.35%～0.7%、

Si：0%を超えて1.5%以下、

Mn：0%を超えて2.0%以下、

Cr：22.0%～40.0%、

Ni：25.0%～48.3%、

Al：1.5%～4.5%、

Ti：0.01%～0.6%、及び、

残部Fe及び不可避免的不純物からなり、

$$Pa = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti、$$
$$Ya = -13.75 \times Al + 63.75$$

としたときに、

$$P a < Y a$$

である。

[0010] 本発明の耐熱合金は、さらに、

質量%にて、

希土類元素 (REM) : 0.01%~0.2%を含有し、

前記Paは、

$$P a = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti + 18.0 \times REM$$

である。

[0011] 本発明の耐熱合金は、さらに、

質量%にて、

Nb : 0.01%~2.0%を含有し、

前記Paは、

前記希土類元素 (REM) を含有しない場合、

$$P a = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti - 16.6 \times Nb、$$

前記希土類元素 (REM) を含有する場合、

$$P a = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti + 18.0 \times REM - 16.6 \times Nb$$

[0012] 本発明の耐熱合金は、さらに、

質量%にて、

W : 0%を超えて1.0%以下、及び、Mo : 0%を超えて0.5%以下の群より選ばれる少なくとも一種を含有する。

[0013] 本発明の耐熱合金は、

表面にAl酸化物層が形成されていることが望ましい。

[0014] 本発明の耐熱合金は、

遠心力鋳造体とすることができる。

- [0015] 本発明の耐熱合金は、
500℃～1150℃の高温雰囲気での使用が好適である。
- [0016] 本発明の反応管は、
上記構成の耐熱合金からなる管本体を有する。
- [0017] また、本発明の反応管は、
前記管本体どうしを溶接により接続してなる。

発明の効果

- [0018] 本発明に係る耐熱合金は、Alを含有することで、CrよりもAlが優先してAl酸化物を形成し、Cr酸化物の形成を抑制することができる。従って、Cr酸化物の剥離等の問題を抑制できる。また、Alの添加量は1.5%～4.5%と低いため、機械的性質の低下を抑えることができる。
- [0019] また、本発明の耐熱合金は、Alの添加量が低いため、溶接性にすぐれるから、耐熱合金どうしを溶接する場合であっても溶接割れ等の発生を抑制することができる。
- [0020] 本発明の耐熱合金により作製される管本体は、耐酸化性にすぐれ、また、溶接性にもすぐれるから、管本体どうしを溶接して作製される反応管は、500℃～1100℃の高温環境下におけるオレフィン系、スチレン系の炭化水素製造用の反応管として極めて好適である。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]図1は、Pa値を縦軸、Alの含有量を横軸とし、溶接性に基いて供試片を回帰分析した結果を示すグラフである。
- [図2]図2は、ビード割れ試験の判定に用いられる割れ、点状欠陥の判断基準を示す説明図である。

発明を実施するための形態

- [0022] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、特に明記しない限り、「%」は質量%を意味する。
- [0023] 本発明の耐熱合金は、管状に形成されて管本体を構成し、管本体どうしを溶接して反応管として使用することができる。反応管は、内部を炭化水素ガ

ス原料等が流通し、外部から加熱されて、エチレン等のオレフィン系、スチレン系などの炭化水素の製造に用いることができる。

[0024] 耐熱合金は、

質量%にて、

C : 0.35%~0.7%、

Si : 0%を超えて1.5%以下、

Mn : 0%を超えて2.0%以下、

Cr : 22.0%~40.0%、

Ni : 25.0%~48.3%、

Al : 1.5%~4.5%、

Ti : 0.01%~0.6%、及び、

残部Fe及び不可避免的不純物からなり、

$$Pa = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti、$$

$$Ya = -13.75 \times Al + 63.75$$

としたときに、

$$Pa < Ya$$

である。

[0025] 以下、成分限定理由について説明する。

[0026] C : 0.35%~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。また、Ti、Nb、Cr等と結合して炭化物を形成し、高温強度を高める効果がある。このため、少なくとも0.35%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、反応管の内表面へのAlの転移が阻害され、Alの供給不足が生じて、 Al_2O_3 の如きAl酸化物の形成が抑えられる。また、二次炭化物が過剰に析出するため、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0.35%~0.5%がより望ましい。

[0027] Si : 0%を超えて1.5%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、耐酸化性を向上させるために含有させる。しかしながら、過度のSiの添加は、延性の低下、高温クリープ破断強度の低下、鑄造後の表面品質の悪化、溶接性の低下を招く。このため、Siの含有量は、上限を1.5%とする。なお、Siの含有量は1.0%以下がより望ましい。

[0028] Mn : 0%を超えて2.0%以下

Mnは、溶湯合金の脱酸剤となり、また、溶湯中のSを固定させて、溶接性を向上させると共に、延性を向上させるために含有させる。しかしながら、過度のMnの添加は、高温クリープ破断強度の低下を招き、耐酸化性を低下させるため、上限を2.0%とする。なお、Mnの含有量は1.0%以下がより望ましい。

[0029] Cr : 22.0%~40.0%

Crは、高温強度及び繰返し耐酸化性の向上に寄与する。また、Crは、Ni、Feと共に1000℃を超えるような高温域ですぐれた耐熱性を発揮すると共に、C、Nと一次炭化物を生成し、高温クリープ破断強度を向上させる。そして、Alと共に酸化物層を形成し、耐酸化性、耐食性にすぐれた特性を耐熱合金にもたらす。従って、少なくとも22.0%以上含有させる。一方で、Cr炭化物やCr窒化物の過剰な生成は延性低下を招くため、含有量の上限は40.0%とする。なお、Crの含有量は22.0%~36.0%がより望ましい。

[0030] Ni : 25.0%~48.3%

Niは、繰返し耐酸化性及び金属組織の安定性の確保、高温クリープ強度の確保、及び、耐熱合金のオーステナイト化の安定化に必要な元素である。また、Crと共に、高温強度、耐酸化性の向上に寄与する。さらに、Niの含有量が少ないと、Feの含有量が相対的に多くなり、Al酸化物の生成を阻害する。このため、少なくとも25.0%以上含有させる。一方、過度にNiを添加しても、その効果は飽和し、また、経済的にも不利であるため、

その上限を52.0%とする。なお、Niの含有量は29.0%~50.0%がより望ましい。Niの含有量の上限は48.3%が好適であり、46.0%がさらに望ましい。

[0031] Al : 1.5%~4.5%

Alは、耐熱合金にAl酸化物を形成するために必要不可欠な元素である。Al酸化物の形成により、Cr酸化物と共に、耐熱合金の耐浸炭性、耐コーキング性を向上させる。また、AlはNiと共に γ' 相を形成し、耐熱合金のオーステナイト相を強化する。このため、Alは1.5%以上含有させる。しかし、Alの過度の添加は、延性の低下を招き、また、 γ' 相が不安定となり、脆化相の生成を招く。さらに、Alの過度の添加は、鑄造性の悪化を招き、耐熱合金の清浄度を低下させる。従って、その上限を4.5%とする。なお、Alの含有量は2.0%~4.0%がより望ましい。

[0032] Ti : 0.01%~0.6%

Tiは、炭化物を形成し易い元素であり、クリープ破断強度の向上、高温引張強度の向上に寄与するために必要不可欠な元素である。従って、Ti : 0.01%以上を含有させる。一方で、Tiの過度の添加は、延性の低下を招き、また、Ti酸化物の生成を促し、耐熱合金の清浄度を低下させる。従って、その上限は、Ti : 0.6%とする。なお、Tiの含有量は、0.05%~0.30%がより望ましい。

[0033] また、耐熱合金の各含有元素は、

$$P_a = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti + 18.0 \times REM,$$

$$Y_a = -13.75 \times Al + 63.75 \text{としたときに、}$$

$P_a < Y_a$ である。なお、 P_a として、上記に表示した元素が含まれない場合には、当該元素の値はゼロとして取り扱う。

P_a と Y_a が上記式を満足することにより、耐熱合金の溶接性と耐酸化性(Al酸化物層の形成)を確保できる。

[0034] 上記 P_a は、C、Si、Ni、Tiの各元素の含有量に関する式である。

P aは、これら各元素の含有量とA lの含有量を種々変えた供試片を作製し、ビード置き試験に基づいて供試片の溶接性に関するデータを取得し、得られたデータから溶接性に影響を与える元素の影響係数を回帰分析により求めることで導きだされたものである。

[0035] P aは、その影響係数を参照すると、プラスであるC、S iはそれぞれ溶接性に悪影響を与える元素であり、数値（絶対値）が大きいほど、その悪影響度合いが大きいことを意味する。また、影響係数がマイナスであるN i、T iは、溶接性を向上させる元素であり、数値（同）が大きいほど、好影響を与えることを意味する。

[0036] 図1は、供試片のP aを縦軸、A lの含有量を横軸としてプロットしたものであり、溶接性が良好であったものを菱形、溶接性が不十分であったものを四角でプロットしている。なお、供試片にA l酸化物層が良好に形成されて耐酸化性を具備するために、上記したA lの含有量の範囲（A l：1.5%～4.5%）をターゲットとしている。

[0037] 図1を参照すると、P aとA l酸化物層が良好に形成されるA lの含有量について、溶接性にすぐれる集団と、溶接性が不十分である集団が明確に領域分けされていることがわかる。このグラフから、溶接性に基づいて、A lの含有量を含むY aを相関関係が明瞭に分析できたことがわかる。

[0038] そして、これら集団を分断するA lの含有量に基づくY a直線： $Y a = -13.75 \times A l + 63.75$ を決定することができる。すなわち、A l：1.5%～4.5%の範囲において、 $P a < Y a$ を満足することで、溶接性だけでなく、耐酸化性にもすぐれる耐熱合金を得られることがわかる。

[0039] その他、耐熱合金には、必要に応じて下記元素を含有することができる。

[0040] 希土類元素（REM）：0.01%～0.2%

REMは、周期律表のL aからL uに至る15種類のランタン系列に、Y、H f及びS cを加えた18種類の元素を意味する。耐熱合金に含有させるREMは、C e、L a、N dが主体とすることができ、これら3元素が合計量で希土類元素全体の約80%以上を占めることが好ましく、より好ましく

は約90%以上である。REMは、Al酸化物層の安定化に寄与し、活性金属であるためAl酸化物層の密着性を高めることができる。また、REMは、温度変化に伴う酸化物層のスポークリング破壊を防止し、さらには、母材に固溶して耐酸化性の向上に寄与するため含有することが望ましい。これら効果を発揮するために、REMは0.01%以上含有させる。一方で、REMは、優先的に酸化物を形成し、母材の清浄度、延性の低下を招くため、上限を0.2%とする。なお、REMの含有量は0.01%~0.18%がより望ましい。

[0041] 耐熱合金にREMを含有する場合、上記したPaは、

$$Pa = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti + 18.0 \times REM \text{とする。}$$

[0042] W：0%を超えて1.0%以下、及び、Mo：0%を超えて0.5%以下からなる群より選択される少なくとも一種

W、Moは、母材に固溶し、母材のオーステナイト相を強化しクリープ破断強度を向上させる同等の特性を有する元素であり、何れか一方又は両方を含有することが望ましい。しかしながら、W、Moの過度の含有は延性や耐浸炭性の低下を招き、また、とくに1050℃以下の温度でAl酸化物の生成する場合に、その形成を阻害する。また、W、Moの過度の含有は、母材の耐酸化性の低下を招き、Moは、当量的にWに比して2倍の作用を発揮する。従って、Wの上限は1.0%、Moの上限は0.5%とする。

[0043] Nb：0.01%~2.0%

Nbは、炭化物を形成し易い元素であり、クリープ破断強度の向上、高温引張強度の向上に寄与する。また、Nbは、時効延性の向上にも寄与する。従って、Nb：0.01%以上、望ましくは0.1%以上を含有させる。一方で、Nbの過度の添加は、延性を招き、また、Al酸化物層の耐剥離性の低下を招くと共に、耐酸化性を低下させる。従って、Nbの上限は2.0%、望ましくは1.6%とする。

[0044] この場合、上記したPaは、希土類元素（REM）を含有しない場合、

$P_a = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti - 16.6 \times Nb$ 、希土類元素 (REM) を含有する場合、 $P_a = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti + 18.0 \times REM - 16.6 \times Nb$ である。

[0045] Nb は、Pa における影響係数がマイナスであり、溶接性を向上させる元素であって、溶接性に好影響を与える。

[0046] 耐熱合金は、たとえば遠心力鑄造により筒状に形成された遠心力鑄造体からなる管本体とすることができる。管本体は、直管状、U字状等の形状に構成することができ、これらを溶接することで、反応管を作製することができる。本発明の耐熱合金からなる管本体は、溶接性にすぐれるから、管本体どうしの溶接も溶接割れ等の発生を抑えて良好に行なうことができ、得られた反応管は、十分な接合強度、機械的特性を確保できる。

[0047] 反応管は、炭化水素ガスの浸炭やコーキングを抑えるために、内表面に Al 酸化物層が形成されることが望ましい。Al 酸化物層は、Al 酸化物層形成処理を行なうことで形成することができる。この Al 酸化物層形成処理は、独立した工程として管本体又は反応管を酸化雰囲気において熱処理することで実施することができるし、熱分解装置中で使用される際の高温雰囲気により実施することもできる。

[0048] Al 酸化物層形成処理は、酸素を 1 体積% 以上含む酸化性ガス、スチームや CO_2 が混合された酸化性雰囲気において、耐熱合金を $900^\circ C$ 、望ましくは $1000^\circ C$ 、より望ましくは $1050^\circ C$ 以上の温度で熱処理することが好適である。この場合は、1 時間以上が好適である。

[0049] Al 酸化物層形成処理が施されることで、管本体の内表面が酸素と接触し、母材表面に拡散した Al、Cr、Ni、Si、Fe 等が酸化して酸化物層を形成する。このとき、上記温度範囲で熱処理を実施することにより、Cr、Ni、Si、Fe よりも優先して Al が酸化物を形成する。また、母材中の Al も一部が表面に転移して酸化物を構成し、 Al_2O_3 を主体とする Al 酸化物層が形成される。

[0050] 反応管は、内表面にAl酸化物層が形成されることで、高温雰囲気下での使用において、すぐれた耐酸化性を発揮できる。従って、反応管は、500℃～1100℃の炭化水素ガスを流通させて熱分解することにより、オレフィン系やスチレン系の炭化水素を製造する用途に好適である。

実施例

[0051] 遠心力鋳造により表1に掲げる合金組成（単位：質量%、残部Fe及び不可避免的不純物）の供試片（厚さ25mm以下と厚さ25mm以上）をそれぞれ作製し、下記要領でビード置き試験を実施し、溶接による割れ性を判定した。発明例は供試No. 11～23、比較例は供試No. 31～38である。表1中、REMは、Ce、La、Yの合計量を示している。なお、発明例は、何れも本発明の成分組成の範囲に入っているが、比較例については、本発明の成分組成から外れる元素に「*」を付している。すなわち、供試No. 31はW過多、No. 32、No. 33はTiを含まず、また、No. 33はREM過多、No. 34～36はSi過多、No. 37はAl過多、No. 38は本発明の合金組成は満たすが以下に示すとおり $P_a < Y_a$ を満足しない比較例である。

[0052]

[表1]

供試No.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Ti	Nb	Ce	La	Nd	REM(和)	W	Pa	Ya	Pa<Ya	割れ性	判定
11	0.36	0.30	0.14	23.41	32.72	2.93	0.11		0.09			0.09		-3.80	23.46	✓	A	A
12	0.48	0.29	0.21	32.69	43.55	3.54	0.11	0.8		0.15		0.15		-15.628	15.08	✓	B	A
13	0.40	0.23	0.13	23.76	32.64	2.76	0.10		0.11			0.11	0.80	-3.88	25.80	✓	A	A
14	0.47	0.25	0.12	23.76	33.66	3.31	0.09	0.09		0.05		0.05	0.98	-3.706	18.24	✓	B	A
15	0.45	0.22	0.12	23.7	34.16	3.23	0.07	0.56		0.1		0.1	0.96	-11.259	19.34	✓	B	A
16	0.42	0.36	0.19	24.06	35.24	2.97	0.11			0.01		0.01	0.93	-2.432	22.91	✓	B	A
17	0.43	0.35	0.19	32.19	33.63	2.88	0.15			0.01		0.01	0.85	-3.8645	24.15	✓	B	A
18	0.38	0.37	0.19	22.96	41.16	2.93	0.06			0.01		0.01	0.9	-2.464	23.46	✓	B	A
19	0.47	0.39	0.2	27.57	41.7	3.04	0.08	0.6		0.01		0.01	0.96	-10.358	21.95	✓	B	A
20	0.42	0.29	0.17	23.1	33.3	3.09	0.08	0.03					0.97	-3.3	21.30	✓	A	A
21	0.47	0.39	0.2	27.6	41.7	3.04	0.08	0.6					0.96	-10.5	22.00	✓	A	A
22	0.4	0.25	0.46	29.3	47.3	3.67	0.12	0.73						-22	13.30	✓	A	A
23	0.45	0.26	0.45	29.7	48.3	3.61	0.11	1.44						-31.9	14.10	✓	A	A
31	0.45	0.31	0.12	22.54	32.4	3.77	0.1		0.11			0.11	*3.45	-0.083	11.91	✓	C	B
32	0.45	0.7	0.1	24	33	2.8	*		0.15			0.15	0.8	16.435	25.25	✓	C	B
33	0.4	0.8	1	25	35	4.14	*		0.21	0.11	0.063	*0.383		21.644	6.83		C	B
34	0.62	*1.85	0.98	32.4	42.3	3.55	0.12	0.3	0.03	0.01		0.04	0.2	40.035	14.94		C	B
35	0.61	*1.73	1.02	31.5	43.6	4.01	0.11	0.4	0.01			0.01	0.3	34.181	8.61		C	B
36	0.65	*1.95	0.78	29.2	41.6	3.85	0.06	0.2	0.04	0.01		0.05	0.5	48.549	10.81		C	B
37	0.39	0.39	0.35	25.6	35.8	*5.92	0.13	0.85					0.75	-17.741	-17.65	✓	C	B
38	0.35	1.39	0.45	29.5	48.1	3.84	0.12	0.83	0.01	0.28	0	0.29	0.21	13.27	10.95		C	B

[0053] また、表1の各供試片について、PaとYaを算出し、これらの大小関係を比較した。表1中、Pa<Yaを満足する供試片について、「Pa<Ya」の欄にチェックマークを記入している。表1を参照すると、供試No. 33~36、38は、何れもPa<Yaを満たしていないことがわかる。No. 38は、各元素の成分範囲は本発明の範囲に含まれるが、Pa>Yaの比較例である。

[0054] ビード置き試験に先立ち、供試片の試験面にグラインダーにより機械加工を施し、表面を滑らかにした。試験面は、溶接開先となる部分及び溶接による熱影響を受ける部分である。

[0055] また、液体浸透探傷試験を各供試片の試験面に実施し、試験面に割れがないことを確認した。

[0056] 試験面が健全であることが確認された供試片に対し、TIG溶接により表2に示す条件ビード置き試験を行なった。ビードはストレートビード、ビード長は50~100mmである。

[0057] [表2]

順序	フィラーメタル	供試材肉厚	電流	速度	その他
A法	無	25mm以下	150A	150-200mm/分	ストレートビード 50-100mm
		25mm以上	200A	150-200mm/分	
B法	有	25mm以下	150A	150-200mm/分	ストレートビード 50-100mm
		25mm以上	200A	150-200mm/分	

[0058] なお、本試験の施工順序は、A法による試験の後、液体浸透探傷試験にて欠陥が見つかった場合に、B法の試験を実施した。

[0059] 図2及び表3にA法（フィラーメタル（溶接棒）：無）及びB法（フィラーメタル：有）によるビードの判定基準を示す。なお、B法では、微小な割れでも判定は「OUT」としている。

[0060] [表3]

欠陥種類	判定基準項目	A法	B法
割れ	ビード内のもの	OK	OUT
	ビードと母材に掛かるもの	OUT	OUT
	母材に発生したもの	OUT	OUT
	クレーター内	OK	OUT
ビード横の点状欠陥		OK	OK

- [0061] 上記試験の結果、A法により厚さ25mm以下、厚さ25mm以上の何れの供試片についても欠陥が見つからなかった供試片は、割れ性の評価「A」、A法により欠陥が見つかったが、B法により欠陥が見つからなかった供試片は、割れ性の評価「B」、B法でも欠陥が見つかった供試片は、割れ性の評価「C」として評価した。結果を表1中「割れ性」に示している。
- [0062] 表1を参照すると、発明例である供試No. 11~23は何れも割れ性の評価が「A」又は「B」であったが、比較例である供試No. 31~38は何れも割れ性の評価は「C」であった。
- [0063] 比較例は、No. 31、32及び37に示すように、 $P_a < Y_a$ を満たすが、割れ性の評価は「C」となっている。これは、本発明の成分範囲から外れていることで、たとえ $P_a < Y_a$ を満足したとしても、割れ性の評価が向上しないことがわかる。
- [0064] とくに、各元素の成分範囲が本発明に含まれる供試No. 38は、割れ性の評価が「C」であるが、これは、 P_a が Y_a よりも大きく、 $P_a < Y_a$ を満たさなかったためであることは着目すべきである。
- [0065] 供試片の割れ性について、評価「A」又は「B」のものを総合的な評価「A」、評価「C」のものを総合的な評価「B」として判定した。結果を表1中「判定」に示している。表1を参照すると、発明例の供試片は何れも判定「A」、比較例の供試片は何れも判定「B」であった。
- [0066] また、発明例と比較例の P_a と Y_a の値を比較すると、発明例の P_a は何れもマイナスの値であり、 Y_a はプラスの値となっている。ここから、望ましくは、 $P_a < 0$ 、 $Y_a > 0$ 、さらに望ましくは、 $Y_a > 15$ であることが確認できる。
- [0067] 上記説明は、本発明を説明するためのものであって、特許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、特許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。
- [0068] たとえば、本発明の耐熱合金は、上記実施形態に係る反応管に限らず、キ

ルン、レトルト、バーナーチューブ、ラジアントチューブなどの耐熱性、耐酸化性等の要求される製品にも適用することができる。

符号の説明

- [0069] 1 0 ビード
1 2 クレーター
1 4 割れ
1 6 点状欠陥

請求の範囲

[請求項1]

質量%にて、

C : 0.35%~0.7%、

Si : 0%を超えて1.5%以下、

Mn : 0%を超えて2.0%以下、

Cr : 22.0%~40.0%、

Ni : 25.0%~48.3%、

Al : 1.5%~4.5%、

Ti : 0.01%~0.6%、及び、

残部Fe及び不可避免的不純物からなり、

$$P_a = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti、$$

$$Y_a = -13.75 \times Al + 63.75$$

としたときに、

$$P_a < Y_a$$

である、耐熱合金。

[請求項2]

質量%にて、

希土類元素 (REM) : 0.01%~0.2%を含有し、

前記P_aは、

$$P_a = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni - 45.6 \times Ti + 18.0 \times REM$$

である、

請求項1に記載の耐熱合金。

[請求項3]

質量%にて、

Nb : 0.01%~2.0%を含有し、

前記P_aは、

前記希土類元素 (REM) を含有しない場合、

$$P_a = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times Ni$$

$i - 45.6 \times Ti - 16.6 \times Nb$ 、

前記希土類元素 (REM) を含有する場合、

$Pa = -11.1 + 28.1 \times C + 29.2 \times Si - 0.25 \times N$

$i - 45.6 \times Ti + 18.0 \times REM - 16.6 \times Nb$ 、

である、請求項1又は請求項2に記載の耐熱合金。

[請求項4]

質量%にて、

W : 0%を超えて1.0%以下、及び、Mo : 0%を超えて0.5%以下の群より選ばれる少なくとも一種を含有する、

請求項1乃至請求項3の何れかに記載の耐熱合金。

[請求項5]

表面にAl酸化物層が形成されている、

請求項1乃至請求項4の何れかに記載の耐熱合金。

[請求項6]

遠心力 casting 体である、

請求項1乃至請求項5の何れかに記載の耐熱合金。

[請求項7]

500°C~1150°Cの高温雰囲気で使用される、

請求項1乃至請求項6の何れかに記載の耐熱合金。

[請求項8]

請求項1乃至請求項7の何れかに記載の耐熱合金からなる管本体を有する、

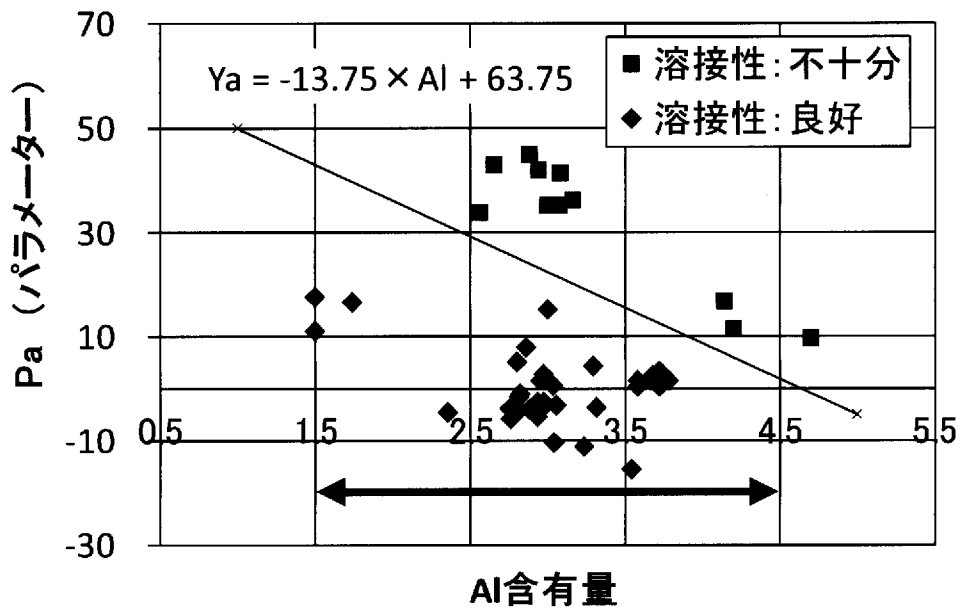
反応管。

[請求項9]

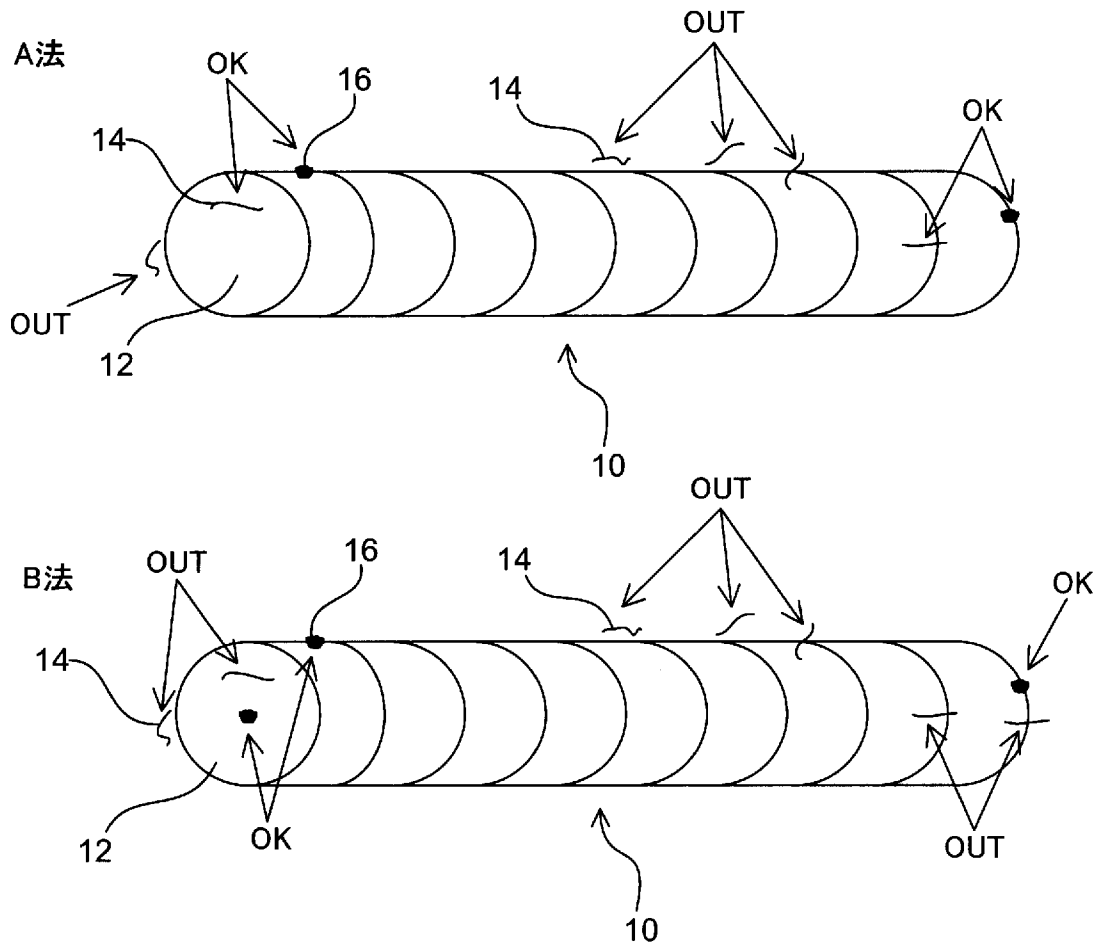
前記管本体どうしを溶接により接続してなる、

請求項8に記載の反応管。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/040264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C22C38/00 (2006.01) i, C22C19/05 (2006.01) i, C22C30/00 (2006.01) i, C22C38/58 (2006.01) i

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)

Int. Cl. C22C1/00-49/14

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
A	JP 2016-132019 A (KUBOTA CORP.) 25 July 2016 (Family: none)	1-9
A	JP 09-243284 A (KUBOTA CORP.) 19 September 1997 (Family: none)	1-9
A	JP 50-093817 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 26 July 1975 (Family: none)	1-9
A	JP 2013-227655 A (KUBOTA CORP.) 07 November 2013, & US 2014/0205802 A1 & WO 2013/141030 A1 & EP 2829628 A1 & CN 104204268 A & KR 10-2014-0143744 A	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. 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 17.12.2018	Date of mailing of the international search report 25.12.2018
---	--

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C19/05(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i

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. C22C1/00-49/14

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	JP 2016-132019 A (株式会社クボタ) 2016.07.25, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 09-243284 A (株式会社クボタ) 1997.09.19, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 50-093817 A (三菱重工業株式会社) 1975.07.26, (ファミリーなし)	1-9
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 & CN 104204268 A & KR	1-9

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

17.12.2018

国際調査報告の発送日

25.12.2018

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）

河野 一夫

4K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
	10-2014-0143744 A	