

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6076472号
(P6076472)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int.Cl.
C 2 2 C 19/05 (2006.01)

F I
C 2 2 C 19/05 G

請求項の数 19 (全 28 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-515389 (P2015-515389) | (73) 特許権者 | 399009918 |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年5月15日 (2013.5.15) | | ファオデーエム メタルズ ゲゼルシャフ |
| (65) 公表番号 | 特表2015-524023 (P2015-524023A) | | ト ミット ベシュレンクテル ハフツン |
| (43) 公表日 | 平成27年8月20日 (2015.8.20) | | グ |
| (86) 国際出願番号 | PCT/DE2013/000268 | | VDM Metals GmbH |
| (87) 国際公開番号 | W02013/182177 | | ドイツ連邦共和国 ヴェルドール プレッ |
| (87) 国際公開日 | 平成25年12月12日 (2013.12.12) | | テンベルガーシュトラッセ 2 |
| 審査請求日 | 平成26年12月5日 (2014.12.5) | | Plettenberger Stras |
| (31) 優先権主張番号 | 102012011161.4 | | se 2 D-58791 Werdoh |
| (32) 優先日 | 平成24年6月5日 (2012.6.5) | | l Germany |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ (DE) | (74) 代理人 | 100114890 |
| | | | 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ |
| | | | ンハルト |
| | | (74) 代理人 | 100099483 |
| | | | 弁理士 久野 琢也 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 良好な加工性、クリープ強度及び耐食性を有するニッケル－クロム－アルミニウム合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(質量%で) クロム：27～32%、アルミニウム：2.0～3.0%未満、鉄：0.10%以上2.5%未満、ケイ素：0.001～0.50%、マンガン：0.005～0.5%、チタン：0.00～0.60%、マグネシウム及び/又はカルシウム：それぞれ0.0002～0.05%、炭素：0.005～0.12%、窒素：0.001～0.050%、酸素：0.0001～0.020%、リン：0.001～0.030%、硫黄：最大0.010%、モリブデン：0.05%未満、タングステン：0.05%未満、選択的にNb：0.001%以上0.50%未満、残部のニッケル及び不可避免的な不純物を有するニッケル－クロム－アルミニウム合金であって、ここで、以下の関係：

$$Cr + Al \geq 28 \quad (2a)$$
かつ
$$Fp \leq 39.9 \quad (3a)$$
、式中、
$$Fp = Cr + 0.272 \cdot Fe + 2.36 \cdot Al + 2.22 \cdot Si + 2.48 \cdot Ti + 0.374 \cdot Mo + 0.538 \cdot W - 11.8 \cdot C \quad (4a)$$
であり、ここで、Cr、Fe、Al、Si、Ti、Mo、W及びCは、その元素の質量%での濃度である、ここで、Nbが用いられる場合は、前記式4aにNbの項が補われ、
$$Fp = Cr + 0.272 \cdot Fe + 2.36 \cdot Al + 2.22 \cdot Si + 2.48 \cdot Ti + 1.26 \cdot Nb + 0.374 \cdot Mo + 0.538 \cdot W - 11.8 \cdot C \quad (4b)$$
であり、かつCr、Fe、Al、Si、Ti、Nb、Mo、W及びCは、その元素の質量%での濃度である、

が満たされていなければならないニッケル - クロム - アルミニウム合金。

【請求項 2】

さらに選択的にイットリウムを 0.01 ~ 0.20 % の含有量で含有する、請求項 1 記載の合金。

【請求項 3】

さらに選択的にランタンを 0.001 ~ 0.20 % の含有量で含有する、請求項 1 または 2 記載の合金。

【請求項 4】

さらに選択的にセリウムを 0.001 ~ 0.20 % の含有量で含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 5】

さらに選択的にセリウム - ミッシュメタルを 0.001 ~ 0.20 % の含有量で含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 6】

さらに選択的にジルコニウムを 0.01 ~ 0.20 % の含有量で含有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 7】

ジルコニウムが完全に又は部分的にハフニウム 0.001 ~ 0.2 % で代用されている、請求項 6 記載の合金。

【請求項 8】

さらに選択的にホウ素を 0.0001 ~ 0.008 % の含有量で含有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 9】

さらに 0.0 ~ 5.0 % のコバルトを含有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 10】

(質量%で) クロム: 27 ~ 32 %、アルミニウム: 2.0 ~ 3.0 % 未満、鉄: 0.10 % 以上 2.5 % 未満、ケイ素: 0.001 ~ 0.50 %、マンガン: 0.005 ~ 0.5 %、チタン: 0.00 ~ 0.60 %、マグネシウム及び / 又はカルシウム: それぞれ 0.0002 ~ 0.05 %、炭素: 0.005 ~ 0.12 %、窒素: 0.001 ~ 0.050 %、酸素: 0.0001 ~ 0.020 %、リン: 0.001 ~ 0.030 %、硫黄: 最大 0.010 %、モリブデン: 0.05 % 未満、タングステン: 0.05 % 未満、残部のニッケル及び不可避免的な不純物を有するニッケル - クロム - アルミニウム合金であって、さらに最大 0.5 % の銅を含有し、ここで、以下の関係:

$$Cr + Al \leq 28 \quad (2a)$$

$$かつ Fp \leq 39.9 \quad (3a)、式中、$$

$Fp = Cr + 0.272 * Fe + 2.36 * Al + 2.22 * Si + 2.48 * Ti + 0.477 * Cu + 0.374 * Mo + 0.538 * W - 11.8 * C$ (4c) であり、ここで、Cr、Fe、Al、Si、Ti、Cu、Mo、W 及び C は、その元素の質量%での濃度である、

が満たされていなければならないニッケル - クロム - アルミニウム合金。

【請求項 11】

さらに最大 0.5 % のバナジウムを含有する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 12】

前記不純物が、Pb: 最大 0.002 %、Zn: 最大 0.002 %、Sn: 最大 0.002 % の含有量で調節されている、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 13】

以下の式:

$$Fa \leq 60 \quad (5a)、式中、$$

10

20

30

40

50

Nbなしの合金については、 $F_a = Cr + 20 \cdot 4 \cdot Ti + 201 \cdot C$ (6a)であり、ここで、Cr、Ti及びCは、その元素の質量%での濃度である、若しくは

Nbありの合金については、 $F_a = Cr + 6 \cdot 15 \cdot Nb + 20 \cdot 4 \cdot Ti + 201 \cdot C$ (6b)であり、ここで、Cr、Nb、Ti及びCは、その元素の質量%での濃度である、

を満たしており、そのためとりわけ良好な加工性が得られる、請求項1から12までのいずれか1項記載の合金。

【請求項14】

以下の式：

$F_k = 45$ (7a)、式中、

B及びNbなしの合金については、 $F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 10 \cdot 2 \cdot Al + 12 \cdot 5 \cdot Si + 98 \cdot C$ (8a)であり、ここで、Cr、Ti、Al、Si及びCは、その元素の質量%での濃度である、

若しくは

B及び/又はNbありの合金については、 $F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 34 \cdot 3 \cdot Nb + 10 \cdot 2 \cdot Al + 12 \cdot 5 \cdot Si + 98 \cdot C + 2245 \cdot B$ (8b)であり、ここで、Cr、Ti、Nb、Al、Si、C及びBは、その元素の質量%での濃度である、

を満たしており、そのためとりわけ良好な耐熱性およびクリープ強度が得られる、請求項1から13までのいずれか1項記載の合金。

【請求項15】

帯材、板材、線材、棒材、長シーム溶接管及びシームレス管としての、請求項1から14までのいずれか1項記載の合金の使用。

【請求項16】

シームレス管を製造するための、請求項1から14までのいずれか1項記載の合金の使用。

【請求項17】

強浸炭性雰囲気中での、請求項1から14までのいずれか1項記載の合金の使用。

【請求項18】

石油化学工業における構成部材としての、請求項1から14までのいずれか1項記載の合金の使用。

【請求項19】

築炉における、請求項1から14までのいずれか1項記載の合金の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、際立った高温耐食性、良好な耐クリープ性及び改善された加工性を有するニッケル-クロム-アルミニウム合金に関する。

【0002】

異なるニッケル含有量、クロム含有量及びアルミニウム含有量を有するオーステナイト系ニッケル-クロム-アルミニウム合金は、ずっと以前から築炉(Ofenbau)及び化学工業並びに石油化学工業において用いられている。この使用のために、浸炭雰囲気中でも高温耐食性に優れており、かつ耐熱性/耐クリープ性が優れている必要がある。

【0003】

第1表に示した合金の高温耐食性はクロム含有量の増大とともに上昇することが大体認められる。これらすべての合金は、酸化クロム層(Cr_2O_3)を、その下にある多少とも閉じた Al_2O_3 層とともに形成する。例えばY又はCeといった酸素と親和力の強い元素の添加量が少ない場合、耐酸化性は改善される。クロム含有量は、適用領域で用いられる過程で、保護層形成のためにゆっくりと消費される。それゆえ比較的高いクロム含有量に

10

20

30

40

50

よって材料の寿命が高められる。なぜなら、保護層を形成するクロム元素の比較的高い含有量は、Cr含有量が許容限界を下回り、かつ例えば鉄含有及びニッケル含有の酸化物である Cr_2O_3 とは異なる酸化物が形成する時点を引き延ばすからである。高温耐食性の更なる上昇は、アルミニウム及びケイ素の添加によって行われることができる。ある一定の最小含有量から、これらの元素は閉じた層を酸化クロム層の下に形成し、そうしてクロムの消費を減らす。

【0004】

浸炭雰囲気(CO 、 H_2 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2O の混合物)の場合、炭素が材料中に浸透することがあり、その結果、内部に炭化物が形成する可能性がある。これらはノッチ付き衝撃強さの損失を招く。それに融点も非常に低い値に(350 まで)下がることもあり、かつマトリックスのクロム欠乏により転位プロセスが生じる可能性がある。

10

【0005】

浸炭に対する高い安定性は、炭素に対する溶解度が低く、かつ炭素の拡散速度が低い材料によって得られる。それゆえニッケル合金は一般に鉄基合金より浸炭に対して安定性である。なぜなら、ニッケル中の炭素拡散も炭素溶解度も、鉄中での場合より低いからである。クロム含有量が高まると、酸化クロム保護層の形成によって、ガス中での酸素分圧がこの酸化クロム保護層の形成のために十分ではない場合を別として、耐浸炭性がより高まることになる。酸素分圧が非常に低い場合、酸化ケイ素より成る層若しくはさらに安定な酸化アルミニウムの層を形成する材料を用いることが可能であり、これら2つの層は、明らかにより少ない酸素含有量であっても酸化物保護層を形成することができる。

20

【0006】

炭素活量が1を上回る場合、ニッケル基合金、鉄基合金又はコバルト基合金において、いわゆる“メタルダスティング”が生じる可能性がある。過飽和のガスとの接触において、合金は大量の炭素を取り込む可能性がある。炭素が過飽和した合金中で起こる分解プロセスは、材料破断をもたらす。その際、合金は分解して、金属粒子、グラファイト、炭化物及び/又は酸化物より成る混合物になる。この種の材料破断は500 ~ 750 の温度範囲で生じる。

【0007】

メタルダスティングが生じる典型的な前提条件は、強浸炭性の CO 、 H_2 又は CH_4 ガスの混合物であり、例えばこれらはアンモニア合成、メタノールプラント、冶金プロセスにおいて、或いはまた硬化炉(Haertereioefen)において生じる。

30

【0008】

メタルダスティングに対する安定性は、合金のニッケル含有量の増大とともに上昇する傾向にある(Grabke, H. J., Krajak, R., Mueller-Lorenz, E. M. Strauss, S.: Materials and Corrosion 47(1996), 第495頁)が、しかしながら、ニッケル合金はまた、メタルダスティングに対して一般的には抵抗性がない。

【0009】

メタルダスティング条件下での耐食性に対してははっきりと影響を及ぼすのは、クロム含有量及びアルミニウム含有量である(図1を参照されたい)。低いクロム含有量を有するニッケル合金(例えば合金Alloy 600、第1表を参照されたい)は、メタルダスティング条件下で比較的高い腐食度を示す。明らかにより抵抗性があるのは、クロム含有量25%及びアルミニウム含有量2.3%を有するニッケル合金Alloy 602 CA(N06025)並びにクロム含有量30%を有するAlloy 690(N06690)(Hermse, C. G. M. and van Wortel, J. C.: Metal Dusting: relationship between alloy composition and degradation rate. Corrosion Engineering, Science and Technology 44(2009), 第182頁~第185頁)である。メタルダスティングに対する抵抗力はCr + Alの総計とともに上昇する。

40

50

【 0 0 1 0 】

所定の温度での耐熱性若しくはクリープ強度は、とりわけ高い炭素含有量によって改善されるが、或いはクロム、アルミニウム、ケイ素、モリブデン及びタングステンといった混晶硬化元素の高い含有量も耐熱性を改善する。500 ~ 900 の範囲では、アルミニウム、チタン及び/又はニオブの添加により、すなわち ' ' 相及び/又は ' ' 相の析出によって強度が改善されうる。

【 0 0 1 1 】

先行技術に従った例を、第1表に列記している。

【 0 0 1 2 】

合金、例えば Alloy 602 CA (N06025)、Alloy 693 (N06693) 又は Alloy 603 (N06603) は、1.8% 超の高いアルミニウム含有量に基づき、Alloy 600 (N06600) 又は Alloy 601 (N06601) と比較してそれらの際立った耐食性が知られている。Alloy 602 CA (N06025)、Alloy 693 (N06693)、Alloy 603 (N06603) 及び Alloy 690 (N06690) は、それらの高いクロム含有量及び/又はアルミニウム含有量に基づき、際立った耐浸炭性若しくは耐メタルダスティング性を示す。同時に、Alloy 602 CA (N06025)、Alloy 693 (N06693) 又は Alloy 603 (N06603) といった合金は、高い炭素含有量若しくはアルミニウム含有量に基づき、メタルダスティングが生じる温度範囲内で際立った耐熱性若しくはクリープ強度を示す。Alloy 602 CA (N06025) 及び Alloy 603 (N06603) は、1000 を上回る温度ですら、依然として際立った耐熱性若しくはクリープ強度を有する。しかしながら、例えば高いアルミニウム含有量によって加工性は損なわれ、その際、アルミニウム含有量が高ければ高いほど、それだけ一層強く損なわれる (例えば Alloy 693 - N06693 の場合)。同じことが、低融点金属間相をニッケルと形成するケイ素に大いに当てはまる。Alloy 602 CA (N06025) 又は Alloy 603 (N06603) では、特に一次炭化物の高い割合によって冷間成形性は制限されている。

【 0 0 1 3 】

US 6,623,869 B1 は、C: 0.2% 以下、Si: 0.01 ~ 4%、Mn: 0.05% ~ 2.0%、P: 0.04% 以下、S: 0.015% 以下、Cr: 10% ~ 35%、Ni: 30% ~ 78%、Al: 0.005% 以上 4.5% 未満、N: 0.005 ~ 0.2% と、元素 Cu: 0.015 ~ 3% 若しくは元素 Co: 0.015 ~ 3% の少なくとも1種と、残部の鉄とで100%と成る金属材料を開示している。その際、 $40Si + Ni + 5Al + 40N + 10(Cu + Co)$ の値は50を下回らず、ここで、元素記号は、相応する元素の含有量を意味している。この材料は、メタルダスティングが生じる可能性のある環境で顕著な耐食性を有し、それゆえ、炉管、管系、熱交換器管、とりわけ石油精製工場又は石油化学プラントにおいて使用されることができ、かつプラントの寿命及び安全性を著しく改善することができる。

【 0 0 1 4 】

EP 0508058 A1 は、(質量%で) C: 0.12 ~ 0.3%、Cr: 23 ~ 30%、Fe: 8 ~ 11%、Al: 1.8% ~ 2.4%、Y: 0.01 ~ 0.15%、Ti: 0.01 ~ 1.0%、Nb: 0.01 ~ 1.0%、Zr: 0.01 ~ 0.2%、Mg: 0.001 ~ 0.015%、Ca: 0.001 ~ 0.01%、N: 最大0.03%、Si: 最大0.5%、Mn: 最大0.25%、P: 最大0.02%、S: 最大0.01%、Ni 残部より成り、溶解により生ずる不可避の不純物を含むオーステナイト系ニッケル - クロム - 鉄合金を開示している。

【 0 0 1 5 】

US 4,882,125 B1 は、1093 を上回る温度で硫化及び酸化に対する顕著な安定性、983 より高い温度及び2000 PSI の応力で200時間を超える顕著なクリープ安定性、並びにいずれも室温及び高温で良好な引張強度及び良好な伸び率によっ

10

20

30

40

50

て特徴付けられており、(質量%で)Cr:27~35%、Al:2.5~5%、Fe:2.5~6%、Nb:0.5~2.5%、C:0.1%まで、Ti及びZr:そのつど1%まで、Ce:0.05%まで、Y:0.05%まで、Si:1%まで、Mn:1%まで及び残部のニッケルから成る高クロム含有ニッケル合金を開示している。

【0016】

EP0549286B1は、Ni:55~65%、Cr:19~25%、Al:1~4.5%、Y:0.045~0.3%、Ti:0.15~1%、C:0.005~0.5%、Si:0.1~1.5%、Mn:0~1%及びMg、Ca及びCeを含む群の元素の少なくとも1種:少なくとも0.005%、Mg+Caの総計:0.5%未満、Ce:1%未満、B:0.0001~0.1%、Zr:0~0.5%、N:0.0001~0.2%、Co:0~10%、Cu:0~0.5%、Mo:0~0.5%、Nb:0~0.3%、V:0~0.1%、W:0~0.1%、残部の鉄及び不純物を含有する高温安定性Ni-Cr合金を開示している。

10

【0017】

DE60004737T2によって、C:0.1%以下、Si:0.01~2%、Mn:2%以下、S:0.005%以下、Cr:10~25%、Al:2.1%以上4.5%未満、N:0.055%以下、元素B、Zr又はHfの少なくとも1種:計0.001~1%を含有する熱安定性ニッケル基合金が知られており、ここで、前述の元素は、以下の含有量で存在していてよい: B:0.03%以下、Zr:0.2%以下、Hf:0.8%未満、Mo:0.01~15%、W:0.01~9%、ここで、Mo+Wの総含有量は2.5~15%に定められていてよい、Ti:0~3%、Mg:0~0.01%、Ca:0~0.01%、Fe:0~10%、Nb:0~1%、V:0~1%、Y:0~0.1%、La:0~0.1%、Ce:0~0.01%、Nd:0~0.1%、Cu:0~5%、Co:0~5%、残部のニッケル。Mo及びWについては、以下の式が満たされていなければならない:

20

$$2.5 \leq Mo + W \leq 15 \quad (1)$$

US5,997,809からは、クロム:27~35%、鉄:0~7%、アルミニウム3~4.4%、チタン:0~0.14%、ニオブ:0.2~3%、炭素:0.12~0.5%、ジルコニウム:0~0.05%、セリウム+イットリウム:全体で0.002~0.05%、マンガン:0~1%、ケイ素:0~1%、カルシウム+マグネシウム:0~0.5%、ホウ素:0~0.1%、残部のニッケル並びに不純物を含む、高温使用のための合金を読み取ることができる。

30

【0018】

本発明が基礎とする課題は、十分に高いクロム含有量及びアルミニウム含有量で際立った耐メタルダスティング性を保証し、同時に一方で、

- 良好な相安定性、
- 良好な加工性、
- Alloy 602 CA(N06025)と類似した、空气中で良好な耐食性、及び

40

- 良好な耐熱性/クリープ強度

を有するニッケル-クロム-アルミニウム合金を考案することである。

【0019】

この課題は、(質量%で)クロム:24~33%、アルミニウム:1.8%以上3.0%未満、鉄:0.10%以上2.5%未満、ケイ素:0.001~0.50%、マンガン:0.005~2.0%、チタン:0.00~0.60%、マグネシウム及び/又はカルシウム:それぞれ0.0002~0.05%、炭素:0.005~0.12%、窒素:0.001~0.050%、酸素:0.0001~0.020%、リン:0.001~0.030%、硫黄:最大0.010%、モリブデン:最大2.0%、タングステン:最大2.0%、選択的にNb:0.001%以上0.50%未満、残部のニッケル及び不可避免の不純物を有するニッケル-クロム-アルミニウム合金であって、ここで、以下の関係:

50

$Cr + Al \quad 2.8 \quad (2a)$

かつ $Fp \quad 39.9 \quad (3a)$ 、式中、

$Fp = Cr + 0.272 \cdot Fe + 2.36 \cdot Al + 2.22 \cdot Si + 2.48 \cdot Ti + 0.374 \cdot Mo + 0.538 \cdot W - 11.8 \cdot C \quad (4a)$ であり、ここで、 Cr 、 Fe 、 Al 、 Si 、 Ti 、 Mo 、 W 及び C は、その元素の質量%での濃度である、ここで、 Nb が用いられる場合は、式 4 a に Nb の項が補われ、

$Fp = Cr + 0.272 \cdot Fe + 2.36 \cdot Al + 2.22 \cdot Si + 2.48 \cdot Ti + 1.26 \cdot Nb + 0.374 \cdot Mo + 0.538 \cdot W - 11.8 \cdot C \quad (4b)$ であり、
かつ Cr 、 Fe 、 Al 、 Si 、 Ti 、 Nb 、 Mo 、 W 及び C は、その元素の質量%での濃度である、

10

が満たされていなければならないニッケル - クロム - アルミニウム合金によって解決される。

【0020】

本発明の対象の好ましい発展形態は、関連する従属請求項から読み取ることができる。

【0021】

クロム元素の分布範囲は 2.4 から 3.3 % の間にあり、ここで、有利な範囲は、以下の通りに調節することができる：

- 2.5 % 超え 3.0 % 未満
- 2.5 ~ 3.3 %
- 2.6 ~ 3.3 %
- 2.7 ~ 3.2 %
- 2.7 ~ 3.1 %
- 2.7 ~ 3.0 %
- 2.7.5 ~ 2.9.5 %
- 2.9 ~ 3.1 %。

20

【0022】

アルミニウム含有量は 1.8 から 4.0 % の間にあり、その際、ここでも、合金の使用領域に応じて、有利なアルミニウム含有量を、以下に示す通り調節することができる：

- 1.8 ~ 3.2 %
- 2.0 ~ 3.2 %
- 2.0 % 以上 3.0 % 未満
- 2.0 ~ 2.8 %
- 2.2 ~ 2.8 %
- 2.2 ~ 2.6 %
- 2.4 ~ 2.8 %
- 2.3 ~ 2.7 %。

30

【0023】

鉄含有量は 0.1 から 7.0 % の間にあり、その際、適用領域に依存して、有利な含有量を、以下の分布範囲内で調節することができる：

- 0.1 ~ 4.0 %
- 0.1 ~ 3.0 %
- 0.1 % 以上 2.5 % 未満
- 0.1 ~ 2.0 %
- 0.1 ~ 1.0 %。

40

【0024】

ケイ素含有量は 0.001 から 0.50 % の間にある。有利には、 Si は合金中で以下の通りの分布範囲内で調節することができる：

- 0.001 ~ 0.20 %
- 0.001 % 以上 0.10 % 未満
- 0.001 % 以上 0.05 % 未満

50

- 0.010 ~ 2.0 %。

【0025】

同じことが、0.005 ~ 2.0 %で合金中に含まれていてよいマンガン元素に当てはまる。選択的に、以下の分布範囲も可能である：

- 0.005 ~ 0.50 %
- 0.005 ~ 0.20 %
- 0.005 ~ 0.10 %
- 0.005 %以上 0.05 %未満
- 0.010 ~ 0.20 %。

【0026】

チタン含有量は0.0から0.60 %の間にある。有利には、Tiは合金中で以下の通りの分布範囲内で調節することができる：

- 0.001 ~ 0.60 %
- 0.001 ~ 0.50 %
- 0.001 ~ 0.30 %
- 0.01 ~ 0.30 %
- 0.01 ~ 0.25 %。

【0027】

マグネシウム及び/又はカルシウムも、0.0002 ~ 0.05 %の含有量で含有されている。有利には、これらの元素は以下の通り合金中で調節することができる：

- 0.0002 ~ 0.03 %
- 0.0002 ~ 0.02 %
- 0.0005 ~ 0.02 %。

【0028】

合金は、0.005 ~ 0.12 %の炭素を含有する。有利には、これは合金中で以下の通りの分布範囲内で調節することができる：

- 0.01 ~ 0.10 %
- 0.02 ~ 0.10 %
- 0.03 ~ 0.10 %。

【0029】

このことは、0.001から0.05 %の間の含有量で含有されている窒素元素に同じように当てはまる。有利な含有量は以下の通り定められていてよい：

- 0.003 ~ 0.04 %。

【0030】

さらに合金は、リンを0.001から0.030 %の間の含有量で含有する。有利な含有量は以下の通り定められていてよい：

- 0.001 ~ 0.020 %。

【0031】

さらに合金は、酸素を0.0001から0.020 %の間の含有量で、特に0.0001 ~ 0.010 %で含有する。

【0032】

硫黄元素は、以下の通り合金中で定められていてよい：

- 硫黄：最大0.010 %。

【0033】

モリブデン及びタングステンは、合金中に単独で又は組み合わせて、それぞれ最大2.0 %の含有量で含有されている。有利な含有量は、以下の通り定められていてよい：

- Mo：最大1.0 %
- W：最大1.0 %
- Mo：最大0.50 %未満
- W：最大0.50 %未満

10

20

30

40

50

- Mo : 最大 0 . 0 5 % 未 満
- W : 最大 0 . 0 5 % 未 満。

【 0 0 3 4 】

メタルダスティングに対する十分な安定性が付与されるように、Cr と Al との間で以下の関係が満たされていなければならない：

$Cr + Al \leq 28$ (2 a)、ここで、Cr 及び Al は、その元素の質量%での濃度である。

【 0 0 3 5 】

有利な範囲は、

$$Cr + Al \leq 29 \quad (2 b)$$

$$Cr + Al \leq 30 \quad (2 c)$$

$$Cr + Al \leq 31 \quad (2 d)$$

により調節することができる。

【 0 0 3 6 】

そのうえまた、十分な相安定性が付与されるように、以下の関係が満たされていなければならない：

$Fp \leq 39.9$ (3 a)、式中、

$$Fp = Cr + 0.272 \cdot Fe + 2.36 \cdot Al + 2.22 \cdot Si + 2.48 \cdot Ti + 0.374 \cdot Mo + 0.538 \cdot W - 11.8 \cdot C \quad (4 a)$$

であり、ここで、Cr、Fe、Al、Si、Ti、Mo、W 及び C は、その元素の質量%での濃度である。

【 0 0 3 7 】

有利な範囲は、

$$Fp \leq 38.4 \quad (3 b)$$

$$Fp \leq 36.6 \quad (3 c)$$

により調節することができる。

【 0 0 3 8 】

選択的に、合金中でイットリウム元素は 0 . 0 1 ~ 0 . 2 0 % の含有量で調節することができる。有利には、Y は合金中で以下の通りの分布範囲内で調節することができる：

- 0 . 0 1 ~ 0 . 1 5 %
- 0 . 0 1 ~ 0 . 1 0 %
- 0 . 0 1 ~ 0 . 0 8 %
- 0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 %
- 0 . 0 1 % 以上 0 . 0 4 5 % 未 満。

【 0 0 3 9 】

選択的に、合金中でランタン元素は 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 0 % の含有量で調節することができる。有利には、La は合金中で以下の通りの分布範囲内で調節することができる：

- 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 5 %
- 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 0 %
- 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 8 %
- 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 %
- 0 . 0 1 % ~ 0 . 0 5 %。

【 0 0 4 0 】

選択的に、合金中でセリウム元素は 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 0 % の含有量で調節することができる。有利には、Ce は合金中で以下の通りの分布範囲内で調節することができる：

- 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 5 %
- 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 0 %
- 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 8 %
- 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 %
- 0 . 0 1 % ~ 0 . 0 5 %。

【 0 0 4 1 】

選択的に、Ce及びLaを同時に添加した場合、セリウム混合金属も使用することができる、それも0.001～0.20%の含有量で使用することができる。有利には、セリウム混合金属は合金中で以下の通りの分布範囲内で調節することができる：

- 0.001～0.15%
- 0.001～0.10%
- 0.001～0.08%
- 0.001～0.05%
- 0.01%～0.05%。

【0042】

選択的に、合金中でニオブ元素は0.0～1.10%の含有量で調節することができる。有利には、Nbは合金中で以下の通りの分布範囲内で調節することができる：

- 0.001%以上1.10%未満
- 0.001%以上0.70%未満
- 0.001%以上0.50%未満
- 0.001～0.30%
- 0.01～0.30%
- 0.10～1.10%
- 0.20～0.70%
- 0.10～0.50%。

【0043】

ニオブが合金中に含有されている場合、式4aに以下の通りNbの項が補われなければならない：

$Fp = Cr + 0.272 * Fe + 2.36 * Al + 2.22 * Si + 2.48 * Ti + 1.26 * Nb + 0.374 * Mo + 0.538 * W - 11.8 * C$ (4b)であり、ここで、Cr、Fe、Al、Si、Ti、Nb、Mo、W及びCは、その元素の質量%での濃度である。

【0044】

必要な場合には、ジルコニウムを0.01から0.20%の間の含有量で用いることができる。有利には、Zrは合金中で以下の通りの分布範囲内で調節することができる：

- 0.01～0.15%
- 0.01%以上0.10%未満
- 0.01～0.07%
- 0.01～0.05%。

【0045】

選択的に、ジルコニウムは完全に又は部分的に、

- ハフニウム：0.001～0.20%

で代用することもできる。

【0046】

選択的に、合金中には0.001～0.60%のタンタルも含有されていてよい。

【0047】

選択的に、ホウ素元素が以下の通り合金中に含有されていてよい：

- 0.0001～0.008%。

【0048】

有利な含有量は、以下の通り定められていてよい：

- 0.0005～0.008%
- 0.0005～0.004%。

【0049】

さらに、合金は0.0から5.0%の間のコバルトを含有してよく、これは、そのうえさらに以下の通りに制限することができる：

- 0.01～5.0%

- 0.01 ~ 2.0 %
- 0.1 ~ 2.0 %
- 0.01 ~ 0.5 %。

【0050】

さらに、合金中には最大0.5%のCuが含有されていてよい。

【0051】

銅の含有量は、そのうえまた以下の通りに制限することができる：

Cu：最大0.05%未満

Cu：最大0.015%未満。

【0052】

Cuが合金中に含有されている場合、式4aに以下の通りCuの項が補われなければならない：

$Fp = Cr + 0.272 \cdot Fe + 2.36 \cdot Al + 2.22 \cdot Si + 2.48 \cdot Ti + 0.477 \cdot Cu + 0.374 \cdot Mo + 0.538 \cdot W - 11.8 \cdot C$ (4c)であり、ここで、Cr、Fe、Al、Si、Ti、Cu、Mo、W及びCは、その元素の質量%での濃度である。

【0053】

Nb及びCuが合金中に含有されている場合、式4aに以下の通りNbの項及びCuの項が補われなければならない：

$Fp = Cr + 0.272 \cdot Fe + 2.36 \cdot Al + 2.22 \cdot Si + 2.48 \cdot Ti + 1.26 \cdot Nb + 0.477 \cdot Cu + 0.374 \cdot Mo + 0.538 \cdot W - 11.8 \cdot C$ (4d)であり、ここで、Cr、Fe、Al、Si、Ti、Nb、Cu、Mo、W及びCは、その元素の質量%での濃度である。

【0054】

さらに、合金中には最大0.5%のバナジウムが含有されていてよい。

【0055】

最終的に、不純物についてさらに元素の鉛、亜鉛及びスズが以下の通りの含有量で定められていてよい：

Pb：最大0.002%

Zn：最大0.002%

Sn：最大0.002%。

【0056】

さらに、選択的に、とりわけ良好な加工性を表す以下の関係が満たされていなければならない：

Fa_{60} (5a)、式中、

$Fa = Cr + 20.4 \cdot Ti + 201 \cdot C$ (6a)であり、ここで、Cr、Ti及びCは、その元素の質量%での濃度である。

【0057】

有利な範囲は、

Fa_{54} (5b)

により調節することができる。

【0058】

Nbが合金中に含有されている場合、式6aに以下の通りNbの項が補われなければならない：

$Fa = Cr + 6.15 \cdot Nb + 20.4 \cdot Ti + 201 \cdot C$ (6b)であり、ここで、Cr、Nb、Ti及びCは、その元素の質量%での濃度である。

【0059】

さらに、選択的に、とりわけ良好な耐熱性若しくはクリープ強度を表す以下の関係が満たされていなければならない：

Fk_{45} (7a)、式中、

10

20

30

40

50

$Fk = Cr + 19 \cdot Ti + 10 \cdot 2 \cdot Al + 12 \cdot 5 \cdot Si + 98 \cdot C$ (8a) であり、ここで、Cr、Ti、Al、Si 及び C は、その元素の質量%での濃度である。

【0060】

有利な範囲は、

$Fk \quad 49$ (7b)

$Fk \quad 53$ (7c)

により調節することができる。

【0061】

Nb 及び / 又は B が合金中に含有されている場合、式 8a に以下の通り Nb 及び / 又は B の項が補われなければならない：

$Fk = Cr + 19 \cdot Ti + 34 \cdot 3 \cdot Nb + 10 \cdot 2 \cdot Al + 12 \cdot 5 \cdot Si + 98 \cdot C + 2245 \cdot B$ (8b) であり、ここで、Cr、Ti、Nb、Al、Si、C 及び B は、その元素の質量%での濃度である。

【0062】

本発明による合金は、有利には開放的に溶融し、それに続けて VOD 又は VLF 装置中での処理に供する。しかし、真空中での溶融及び注出も可能である。その後、合金はブロックで又は連続鋳造物として注ぎ出す。場合により、ブロックは次いで 900 から 1270 の間の温度で 0.1 時間 ~ 70 時間、焼なましする。さらに、合金を付加的に ESU 及び / 又は VAR で再溶融することが可能である。その後、合金を所望の半製品形にもたらし。そのために、場合により 900 から 1270 の間の温度で 0.1 時間 ~ 70 時間、焼なましを行い、その後、場合により 900 から 1270 の間で 0.05 時間 ~ 70 時間の中間焼なましにより、熱加工する。材料の表面は、場合により (何度も) その合間に及び / 又は清浄の最後に化学的及び / 又は機械的に除去してよい。熱間成形の最後に、場合により冷間成形を 98 % までの変形度で、場合により 700 から 1250 の間で 0.1 分 ~ 70 時間の中間焼なましにより、場合により保護ガス、例えばアルゴン又は水素下で行って所望の半製品形にし、それに続けて空気中での冷却を、変化幅の大きい焼なまし雰囲気又は水浴中で行ってよい。その後、固溶化焼なましを、700 ~ 1250 の温度で 0.1 分 ~ 70 時間、場合により保護ガス、例えばアルゴン又は水素下で行って、それに続けて空気中での冷却を、変化幅の大きい焼なまし雰囲気又は水浴中で行う。場合により、その合間に及び / 又は最後の焼なまし後に金属表面の化学的及び / 又は機械的な清浄を行ってよい。

【0063】

本発明による合金から、製品形である帯材、板材、棒材、線材、長シーム溶接管及びシームレス管を適切に作製することができ、かつ使用することができる。

【0064】

これらの製品形は 5 μm ~ 600 μm の平均粒径で作製される。有利な範囲は 20 μm から 200 μm の間にある。

【0065】

本発明による合金は、有利には浸炭条件が存在する領域において、例えば石油化学工業における構成部材、特に管において用いられる。そのうえまた、これは築炉にも適している。

【0066】

実施した試験：

平衡で生じる相の様々な合金変種を、Thermotech 社のソフトウェア JMatPro を用いて計算した。計算のためのデータベースとして、Thermotech 社のニッケル基合金のデータバンク T T N I 7 を使用した。

【0067】

成形性を、DIN EN ISO 6892 - 1 に従った引張試験において室温で測定する。その際、耐力 $R_{p0.2}$ 、引張強度 R_m 及び破断までの伸び率 A を測定する。伸び率 A は、破断された試験片について、初めの測定距離 L_0 の伸長部分から測定する：

$$A = (L_U - L_0) / L_0 100\% = L / L_0 100\%$$

式中、 L_U = 破断後の測定長である。

【0068】

測定長に応じて、破断伸び率に係数を付す：

例えば、 A_5 については、測定長 $L_0 = 5 \cdot d_0$ であり、式中、 d_0 = 丸棒試験片の開始直径である。

【0069】

試験は、測定範囲内で6mmの直径を有する丸棒試験片及び30mmの測定長 L_0 で実施した。試験片採取は半製品の成形方向に対して横向きに行った。成形速度は、 $R_{p0.2}$ の場合に10MPa/sであり、かつ R_m の場合に $6.7 \cdot 10^{-3} 1/s$ (40%/分)であった。

10

【0070】

室温での引張試験における伸び率Aのパラメーターは、変形性の基準としてとらえることができる。適切に変形可能な材料は、少なくとも50%の伸び率を有するべきである。

【0071】

耐熱性は、DIN EN ISO 6892-2に従った高温引張試験において測定する。その際、耐力 $R_{p0.2}$ 、引張強度 R_m 及び破断までの伸び率Aを、室温での引張試験(DIN EN ISO 6892-1)と同じように測定する。

【0072】

試験は、測定範囲内で6mmの直径を有する丸棒試験片及び30mmの開始測定長 L_0 で実施した。試験片採取は半製品の成形方向に対して横向きに行った。成形速度は、 $R_{p0.2}$ の場合に $8.33 \cdot 10^{-5} 1/s$ (0.5%/分)であり、かつ R_m の場合に $8.33 \cdot 10^{-4} 1/s$ (5%/分)であった。

20

【0073】

そのつどの試験片を室温で引張試験機に取り付け、かつ引張力による負荷をかけずに所望の温度に加熱した。試験温度に達したら、試験片を温度補償のために、負荷をかけずに1時間(600)若しくは2時間(700 ~ 1100)維持する。その後、所望のひずみ速度が遵守されるように試験片に引張力による負荷をかけ、そして試験を開始する。

【0074】

材料のクリープ強度は、耐熱性の増大とともに改善する。それゆえ、耐熱性は、様々な材料のクリープ強度の評価のためにも利用される。

30

【0075】

比較的高い温度での耐食性は、空气中1000での酸化試験において測定し、その際、試験は96時間毎に中断し、かつ酸化による試験片の質量変化を測定した。試験片は試験に際してセラミック坩堝に入れ、そうすることで、場合により剥離する酸化物を受け止め、そして剥離した酸化物の質量は、酸化物を収容している坩堝の秤量によって測定することが可能である。剥離した酸化物の質量及び試験片の質量変化の合計は、試験片の総質量変化に相当する。比質量変化は、試験片の表面を基準とした質量変化である。以下で、 m_{Netto} は比正味質量変化、 m_{Brutto} は比総質量変化、 m_{Spall} は剥離した酸化物の比質量変化を表す。試験は、約5mmの厚みを有する試験片について実施した。各バッチに関して3つの試験片をエージングし、記載した値はこれら3つの試験片の平均値である。

40

【0076】

特性の説明

本発明による合金は、際立った耐メタルダスティング性に加えて、同時に以下の特性：

- ・ 良好な相安定性
- ・ 良好な加工性
- ・ Alloy 602 CA (N06025)と類似した、空气中で良好な耐食性、及び
- ・ 良好な耐熱性/クリープ強度

50

を有する。

【0077】

相安定性

Ti及び/又はNbが添加されたニッケル - クロム - アルミニウム - 鉄系では、合金含有量に応じて、脆弱である様々なTCP相、例えばラーベス相、シグマ相又はμ相か、或いは脆弱な相又は相が形成することがある(例えばRalf Buergele, Handbuch der Hochtemperaturwerkstofftechnik, 3. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2006, 第370頁~第374頁を参照されたい)。温度に依存した、例えばN06690のバッチ111389(第2表の典型的な組成を参照されたい)の平衡相割合の算出により、720より下で($T_{s, BCC}$)少量のNi及び/又はFeを有する - クロム(図2中のBCC相)の高い量割合における形成が計算により示される。しかし、この相は、分析上ベース材料とは非常に異なっているという点で生じにくい。ただし、この相の形成温度($T_{s, BCC}$)が非常に高い場合、これは、例えばE. Slevolden, J. Z. Albertsen, U. Fink, "Tjeldbergodden Methanol Plant; Metal Dusting Investigations, Corrosion/2011, paper no. 11144 (Houston, TX: NACE 2011), 第15頁"に、Alloy 693 (UNS 06693)の変種について記載されているように十二分に生じる可能性がある。この相は脆弱であり、そして材料の不所望な脆弱化につながる。図3及び図4は、Alloy 693の変種(US 4, 882, 125の表1)である、第2表からのAlloy 3若しくはAlloy 10の相図を示す。Alloy 3は、1079の形成温度 $T_{s, BCC}$ を、Alloy 10は639の形成温度 $T_{s, BCC}$ を有する。E. Slevolden, J. Z. Albertsen, U. Fink, "Tjeldbergodden Methanol Plant; Metal Dusting Investigations, Corrosion/2011, paper no. 11144 (Houston, TX: NACE 2011), 第15頁"には、 - クロム(BCC)が生じる合金の正確な分析は記載されていない。しかし、第2表中でAlloy 693について挙げた例のもと、とても高い形成温度 $T_{s, BCC}$ を計算上有する(例えばAlloy 10)分析において、 - クロム(BCC相)が形成しうることが仮定される。(低減された形成温度 $T_{s, BCC}$ による)修正された分析では、E. Slevolden, J. Z. Albertsen, U. Fink, "Tjeldbergodden Methanol Plant; Metal Dusting Investigations, Corrosion/2011, paper no. 11144 (Houston, TX: NACE 2011), 第15頁"において、そこでは - クロムは僅かに表面付近でのみ観察されていた。かかる脆弱な相が生じることを回避するために、本発明による合金の場合、形成温度 $T_{s, BCC}$ は939以下であること - (US 4, 882, 125の表1からの)第2表中のAlloy 693の例における最も低い形成温度 $T_{s, BCC}$ - が望ましい。

【0078】

このケースに該当するのは、以下の式を満たしている場合である：

$Fp = 39.9$ (3a)、式中、

$Fp = Cr + 0.272 * Fe + 2.36 * Al + 2.22 * Si + 2.48 * Ti + 0.374 * Mo + 0.538 * W - 11.8 * C$ (4a)であり、ここで、Cr、Al、Fe、Si、Ti、Nb、Cu、Mo、W及びCは、その元素の質量%での濃度である。

【0079】

先行技術に従った合金を付記した第2表は、Alloy 8、Alloy 3及びAlloy 2のFpが39.9を上回り、かつAlloy 10のFpがちょうど39.9であることを示す。 $T_{s, BCC}$ が939未満の他のすべての合金については、Fp 39.9である。

【0080】

加工性

例示的に、ここでは加工性を成形性として取り扱う。

【0081】

合金は、高い耐熱性若しくは耐クリープ性を有するように種々のメカニズムによって硬化されることができる。そのため、他の元素の添加が、元素に応じて、多少なりとも強度を大いに高めることになる（混晶硬化）。ずっと効果的であるのは、微細な粒子又は析出（粒子硬化）によって強度を高めることである。これは、例えば、Al及び更に別の元素、例えばTiを添加した場合に、ニッケル合金に対して形成する γ' 相によってか、又は炭素を添加した場合に、クロム含有ニッケル合金に対して形成する炭化物によって行うことができる（例えばRalf Buergele, Handbuch der Hochtemperaturwerkstofftechnik, 3. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2006, 第358頁～第369頁を参照されたい）。

10

【0082】

γ' 相を形成する元素の含有量若しくは炭素含有量を高めると、たしかに耐熱性が高められるが、しかし、変形性は、固溶化焼なましされた状態でますます損なわれる。

【0083】

非常に良好に成形可能な材料のために、室温での引張試験における伸び率A₅が、50%以上、少なくともしかし45%以上であることが求められる。

【0084】

20

特にこれは、炭化物間に形成する元素のCr、Nb、Ti及びCが以下の関係を満たしている場合に得られる：

$F_a = 60 - (5a)$ 、式中、

$F_a = Cr + 6 \cdot 15 \cdot Nb + 20 \cdot 4 \cdot Ti + 201 \cdot C$ (6b)であり、ここで、Cr、Nb、Ti及びCは、その元素の質量%での濃度である。

【0085】

耐熱性/クリープ強度

同時に、耐力若しくは引張強度は、比較的高い温度の場合、Alloy 601の値に達する（第4表を参照されたい）。

600 : 耐力 $R_{p0.2} > 150 \text{ MPa}$; 引張強度 $R_m > 500 \text{ MPa}$ (9a, 9b)

30

800 : 耐力 $R_{p0.2} > 130 \text{ MPa}$; 引張強度 $R_m > 135 \text{ MPa}$ (9c, 9d)

【0086】

耐力若しくは引張強度は、Alloy 602 CAの範囲にあることが望ましいと考えられる（第4表を参照されたい）。4つの以下の関係のうち少なくとも3つを満たしている必要がある：

600 : 耐力 $R_{p0.2} > 230 \text{ MPa}$; 引張強度 $R_m > 550 \text{ MPa}$ (10a, 10b)

800 : 耐力 $R_{p0.2} > 180 \text{ MPa}$; 引張強度 $R_m > 190 \text{ MPa}$ (10c, 10d)

【0087】

40

特にこれは、主に硬化させる元素間の以下の関係が満たされている場合に得られる：

$F_k = 45$ (7a)、式中、

$F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 34 \cdot 3 \cdot Nb + 10 \cdot 2 \cdot Al + 12 \cdot 5 \cdot Si + 98 \cdot C + 2245 \cdot B$ (8b)であり、ここで、Cr、Ti、Nb、Al、Si、C及びBは、その元素の質量%での濃度である。

【0088】

耐食性

本発明による合金は、Alloy 602 CA (N06025)と類似した、空气中で良好な耐食性を有することになる。

【図面の簡単な説明】

50

【0089】

【図1】CO：37%、H₂O：9%、CO₂：7%、H₂：46%を有し、 $a_c = 163$ 及び $p(O_2) = 2.5 \cdot 10^{-27}$ である強浸炭性ガス中でのアルミニウム含有量及びクロム含有量の関数としてのメタルダスティングによる金属損失(Hermse, C.G.M. and van Wortel, J.C.: Metal Dusting: relationship between alloy composition and degradation rate. Corrosion Engineering, Science and Technology 44(2009), 第182頁~第185頁から)を示す図

【図2】温度に依存した、典型的なバッチ111389の例に基づくAlloy 690 (N06690)の熱力学的平衡における相の量割合を示す図 10

【図3】温度に依存した、第2表からのAlloy 3の例に基づくAlloy 693 (N06693)の熱力学的平衡における相の量割合を示す図

【図4】温度に依存した、第2表からのAlloy 10の例に基づくAlloy 693 (N06693)の熱力学的平衡における相の量割合を示す図

【0090】

例：

製造：

第3a表及び第3b表は、実験室規模で溶融したバッチを、比較のために用いた大規模工業的に溶融したAlloy 602 CA(N06025)、Alloy 690(N06690)、Alloy 601(N06601)の先行技術に従ったいくつかのバッチと一緒に分析したことを示す。先行技術に従ったバッチにはTの印しを付け、本発明によるバッチにはEの印しを付ける。実験室規模を特徴とするバッチにはLの印しを付け、大規模工業的に溶融したバッチにはGの印しを付ける。 20

【0091】

第3a表及び第3b表における実験室規模で真空下に溶融した合金のブロックを、900 から1270 の間で8時間、焼なましし、そして熱間圧延及び900 から1270 の間で0.1~1時間の更なる中間焼なましにより、13mm若しくは6mmの最終厚みに熱間圧延した。このようにして作製した板材を、900 から1270 の間で1時間、固溶化焼なましした。これらの板材から測定に必要な試験片を製造した。 30

【0092】

大規模工業的に溶融した合金の場合、大規模工業的な作製から、運転により作製した適切な厚みを有する板材より型を抜き出した。これらの板材から測定に必要な試験片を製造した。

【0093】

すべての合金変種は、典型的には70~300µmの粒径を有していた。

【0094】

第3a表及び第3b表におけるバッチ例について、以下の特性を比較する：

- 耐メタルダスティング性
- 相安定性
- 室温での引張試験に基づく成形性
- 高温引張試験による耐熱性/耐クリープ性
- 酸化試験による耐食性。

40

【0095】

実験室規模で溶融したバッチ2297~2308及び250060~250149の場合、しかし、特には本発明によりEの印しを付けたバッチ(2301、250129、250132、250133、250134、250137、240138、250147、250148)の場合、式(2a)はAl+Cr 28を満たしている。そのため、これらは、耐メタルダスティング性に課せられている要件を満たしている。

【0096】

50

それゆえ、第2表中の先行技術に従う選択された合金及びすべての実験室用バッチ（表第3a表及び第3b表）の相図を計算し、そして形成温度 T_{s_BCC} を第2表及び第3a表中に記入した。第2表若しくは第3a表及び第3b表中の組成の式4aに従った Fp 値も計算した。 Fp は、形成温度 T_{s_BCC} が高ければ高いほど、それだけ一層高い。 $Alloy\ 10$ より高い形成温度 T_{s_BCC} を有する $NO6693$ のすべての例は、 $Fp > 39.9$ を有する。つまり、 $Fp\ 39.9$ （式3a）の要件は、合金における十分な相安定性を得るための適切な基準である。第3a表及び第3b表中のすべての実験室用バッチは $Fp\ 39.9$ の基準を満たす。

【0097】

第4表中には、室温（RT）及び600 での耐力 $R_{p0.2}$ 、引張強度 R_m 及び伸び率 A_5 、さらに800 での引張強度 R_m を記入している。そのうえ、 Fa 及び Fk の値を記入している。

【0098】

先行技術の $Alloy\ 602\ CA$ に従った合金のバッチ例156817及び160483は、第4表中で、良好な成形性の要件を下回る、室温で36%若しくは42%の比較的小さい伸び率 A_5 を有する。 Fa は60を超え、そのため、良好な成形性の特徴を示す範囲より上である。本発明によるすべての合金（E）は50%を超える伸び率を有する。そのためこれらは要件を満たす。本発明によるすべての合金の Fa は60未満である。そのためこれらは良好な成形性の範囲にある。伸び率は、 Fa が比較的小さい場合にはとりわけ高い。

【0099】

第4表中の先行技術の $Alloy\ 601$ に従った合金のバッチ例156658は、600 若しくは800 での耐力及び引張強度の最小限の要件の一例であり、それに対して、先行技術の $Alloy\ 602\ CA$ に従った合金のバッチ例156817及び160483は、600 若しくは800 での耐力及び引張強度の非常に良好な値の例である。 $Alloy\ 601$ は、9a~9dの相関関係において説明される耐熱性若しくはクリープ強度の最小限の要件を示す材料を表し、 $Alloy\ 602\ CA$ は、10a~10dの相関関係において説明される顕著な耐熱性若しくはクリープ強度を示す材料を表す。双方の合金の Fk の値は明らかに45より大きく、かつ $Alloy\ 602\ CA$ の値は、 $Alloy\ 601$ の値より明らかにずっと高く、このことは $Alloy\ 602\ CA$ の強度値が高まったことに反映される。本発明による合金（E）はすべて、600 若しくは800 での耐力及び引張強度を $Alloy\ 601$ の範囲で又はその範囲より明らかに上で示し、つまり9a~9dの相関関係を満たす。これらは $Alloy\ 602\ CA$ の値の範囲にあり、かつ所望の要件、つまり4つの相関関係10a~10dのうち3つも満たす。第4表中の例における本発明によるすべての合金の Fk も45より大きく、それどころかたいていの場合は54より大きく、そのため、良好な耐熱性若しくはクリープ強度の特徴を示す範囲にある。本発明によらない実験室用バッチの中で、バッチ2297及び2300は、相関関係9a~9dを満たしておらず、かつ Fk も45未満である一例である。

【0100】

第5表は、96時間の11サイクル後、つまり、計1056時間後の空气中1100 での酸化試験による比質量変化を示す。第5表中に示しているのは、1056時間後の比総質量変化、比正味質量変化及び剥離した酸化物の比質量変化である。先行技術の $Alloy\ 601$ 及び $Alloy\ 690$ に従った合金のバッチ例は、 $Alloy\ 602\ CA$ より明らかに高い総質量変化を示しており、ここで、 $Alloy\ 601$ の総質量変化は、 $Alloy\ 690$ の総質量変化の明らかに倍の大きさである。いずれも、酸化アルミニウム層より素早く成長する酸化クロム層を形成する。 $Alloy\ 601$ は、さらに約1.3%のAlを含有する。この含有量は、部分的にしか閉じていないとしても、早い段階で酸化アルミニウム層を形成するには低すぎ、それゆえ、アルミニウムは酸化物層の下金属材料内部で酸化され（内部酸化）、これにより $Alloy\ 690$ と比較して

10

20

30

40

50

質量増大が高まることになる。A l l o y 6 0 2 C A は、約 2 . 3 % のアルミニウムを有する。そのため、この合金の場合、酸化クロム層の下で少なくとも部分的に閉じた酸化アルミニウム層が形成することがある。これは酸化物層の成長を著しく低下させ、そのため比質量増大も低下させる。本発明によるすべての合金 (E) は、少なくとも 2 % のアルミニウムを含有し、そのため A l l o y 6 0 2 C A と同じように低いか若しくはそれより低い総質量増大を有する。それに本発明によるすべての合金は、A l l o y 6 0 2 C A のバッチ例と同じように、測定精度の範囲内の剥離を示し、その一方で、A l l o y 6 0 1 及び A l l o y 6 9 0 は大きな剥離を示す。

【 0 1 0 1 】

それゆえ、本発明による合金 “ E ” に求められる限界値は、以下の通り詳細に説明することができる。

10

【 0 1 0 2 】

C r 含有量が低すぎると、酸化物と金属の界面での C r 濃度は、腐食性雰囲気中での合金の使用時に非常に素早く許容限界より下に下がるため、酸化物層が損傷した場合、閉じた純粋な酸化クロム層はもはや形成されえなくなり、他の比較的保護性の低い酸化物も形成されえなくなる。それゆえ 2 4 % の C r がクロムの下限值である。C r 含有量が高すぎると、合金の相安定性は、特に 1 . 8 % を超える高いアルミニウム含有量の場合に悪化する。それゆえ 3 3 % の C r が上限値として見なされる。

【 0 1 0 3 】

酸化クロム層の下に酸化アルミニウム層が形成すると、酸化速度は下がる。A l が 1 . 8 % より下だと、形成される酸化アルミニウム層は、その効果を発揮するには空隙が多すぎる。A l 含有量が高すぎると、合金の加工性が損なわれる。それゆえ 4 . 0 % の A l 含有量が上限値を成す。

20

【 0 1 0 4 】

合金のコストは、鉄含有量が減少するにつれて上昇する。0 . 1 % を下回ると、特別な出発材料が用いられなければならないためコストは過大に上昇する。それゆえ、0 . 1 % の F e がコストの理由から下限値として見なされる。鉄含有量が高まるにつれて、相安定性 (脆弱な相の形成) は、特にクロム含有量及びアルミニウム含有量が高い場合に低下する。それゆえ 7 % の F e が本発明による合金の相安定性を保証するのに上限値として意義を持つ。

30

【 0 1 0 5 】

S i は、合金の製造に際して必要とされる。それゆえ 0 . 0 0 1 % の最小含有量が必要である。高すぎる含有量はまた、特にアルミニウム含有量及びクロム含有量が高い場合に、加工性及び相安定性を損ねる。それゆえ S i 含有量は 0 . 5 0 % に制限されている。

【 0 1 0 6 】

加工性を改善するために 0 . 0 0 5 % の M n 最小含有量が必要である。マンガンは 2 . 0 % に制限される。なぜなら、この元素は耐酸化性を低下させるからである。

【 0 1 0 7 】

チタンは高温安定性を上昇させる。0 . 6 0 % から酸化挙動が悪化することがあり、それゆえ 0 . 6 0 % が最大値である。

40

【 0 1 0 8 】

非常に低い M g 含有量及び / 又は C a 含有量でも、硫黄の結合除去によって加工が改善され、それによって低融点 N i S 共晶の発生が回避される。それゆえ、M g 及び C a については 0 . 0 0 0 2 % の最小含有量が必要である。含有量が高すぎると、加工性を再びはつきりと悪化させる金属間 N i - M g 相若しくは N i - C a 相が発生する可能性がある。それゆえ、M g 含有量及び / 又は C a 含有量は最大 0 . 0 5 % に制限される。

【 0 1 0 9 】

良好な耐クリープ性のために 0 . 0 0 5 % の C 最小含有量が必要である。C は、最大 0 . 1 2 % に制限される。なぜなら、この元素は、この含有量から一次炭化物の過度の形成によって加工性を低下させるからである。

50

【 0 1 1 0 】

0 . 0 0 1 % の N 最小含有量が必要であり、それによって材料の加工性が改善される。N は、最大 0 . 0 5 % に制限される。なぜなら、この元素は、粗大な炭窒化物の形成によって加工性を低下させるからである。

【 0 1 1 1 】

酸素含有量は、合金の製造効率を保証するために 0 . 0 2 0 % 以下でなければならない。酸素含有量が低すぎるとコストが高まる。それゆえ酸素含有量は 0 . 0 0 0 1 % 以上である。

【 0 1 1 2 】

リンの含有量は 0 . 0 3 0 % 以下であるべきである。なぜなら、この界面活性元素は耐酸化性を損ねるからである。P 含有量が低すぎるとコストが高まる。それゆえ P 含有量は 0 . 0 0 1 % 以上である。

【 0 1 1 3 】

硫黄の含有量は可能な限り低く調節されるべきである。なぜなら、この界面活性元素は耐酸化性を損ねるからである。それゆえ S は最大 0 . 0 1 0 % に規定される。

【 0 1 1 4 】

モリブデンは最大 2 . 0 % に制限される。なぜなら、この元素は耐酸化性を低下させるからである。

【 0 1 1 5 】

タングステンは最大 2 . 0 % に制限される。なぜなら、この元素も耐酸化性を同様に低下させるからである。

【 0 1 1 6 】

メタルダスティングに対する十分な安定性が付与されるように、Cr と Al との間で以下の関係が満たされていなければならない：

$Cr + Al - 28 \quad (2a)$ 、ここで、Cr 及び Al は、その元素の質量 % での濃度である。

この場合に限って、酸化物形成元素の含有量は十分な耐メタルダスティング性を保証するために十分高い。

【 0 1 1 7 】

そのうえまた、十分な相安定性が付与されるように、以下の関係が満たされていなければならない：

$Fp - 39.9 \quad (3a)$ 、式中、

$Fp = Cr + 0.272 \cdot Fe + 2.36 \cdot Al + 2.22 \cdot Si + 2.48 \cdot Ti + 0.374 \cdot Mo + 0.538 \cdot W - 11.8 \cdot C \quad (4a)$ であり、ここで、Cr、Fe、Al、Si、Ti、Mo、W 及び C は、その元素の質量 % での濃度である。Fp の極限值及び更に別の元素を含ませることができることは、先行する本文中で詳細に説明した。

【 0 1 1 8 】

必要な場合には、酸素親和性元素の添加により耐酸化性をさらに改善することができる。これは、当該元素を酸化物層内に一緒に組み入れ、かつそこで粒界部において酸素の拡散経路を遮断することで行われる。

【 0 1 1 9 】

0 . 0 1 % の Y 最小含有量が、耐酸化性を上昇させる Y の効果を得るために必要である。上限値はコストの理由から 0 . 2 0 % に設けられる。

【 0 1 2 0 】

0 . 0 0 1 % の La 最小含有量が、耐酸化性を上昇させる La の効果を得るために必要である。上限値はコストの理由から 0 . 2 0 % に設けられる。

【 0 1 2 1 】

0 . 0 0 1 % の Ce 最小含有量が、耐酸化性を上昇させる Ce の効果を得るために必要である。上限値はコストの理由から 0 . 2 0 % に設けられる。

【 0 1 2 2 】

10

20

30

40

50

0.001%のセリウム混合金属(Cer Mischmetall)が、耐酸化性を上昇させるセリウム混合金属の効果を得るために必要である。上限値はコストの理由から0.20%に設けられる。

【0123】

必要な場合には、ニオブを加えてよい。なぜなら、ニオブも高温安定性を上昇させるからである。比較的高い含有量は、コストを非常に強く高める。それゆえ上限値は1.10%に設けられる。

【0124】

必要な場合には、合金はタンタルも含有してよい。なぜなら、タンタルも高温安定性を上昇させるからである。比較的高い含有量は、コストを非常に強く高める。それゆえ上限値は0.60%に規定される。効果を得るために0.001%の最小含有量が必要である。

10

【0125】

必要な場合には、合金はZrも含有してよい。高温安定性及び耐酸化性を上昇させるZrの効果を得るために0.01%のZr最小含有量が必要である。上限値はコストの理由からZr 0.20%に設けられる。

【0126】

Zrは、例えば完全に又は部分的にHfで代用してよい。なぜなら、この元素も、Zrと同じように、高温安定性及び耐酸化性を上昇させるからである。代用は、0.001%の含有量から可能である。上限値はコストの理由からHf 0.20%に設けられる。

20

【0127】

必要な場合には、合金にホウ素を添加してよい。なぜなら、ホウ素は耐クリープ性を改善するからである。それゆえ少なくとも0.0001%の含有量が存在しているべきである。同時に、この界面活性元素は耐酸化性を悪化させる。それゆえホウ素は最大0.008%に規定される。

【0128】

コバルトは、合金中で5.0%まで含有されていてよい。より高い含有量は、耐酸化性を著しく低下させる。

【0129】

銅は、最大0.5%に制限される。なぜなら、この元素は耐酸化性を低下させるからである。

30

【0130】

バナジウムは、最大0.5%に制限される。なぜなら、この元素も耐酸化性を同様に低下させるからである。

【0131】

Pbは、最大0.002%に制限される。なぜなら、この元素は耐酸化性を低下させるからである。同じことが、Zn及びSnに当てはまる。

【0132】

さらに、とりわけ良好な加工性を表す、炭化物形成元素であるCr、Ti及びCの以下の関係が選択的に満たされていなければならない：

40

$F_a = 60 - (5a)$ 、式中、

$F_a = Cr + 20.4 \cdot Ti + 201 \cdot C$ (6a)であり、ここで、Cr、Ti及びCは、その元素の質量%での濃度である。

F_a の極限值及び更に別の元素を含ませることができることは、先行する本文中で詳細に説明した。

【0133】

さらに、とりわけ良好な耐熱性若しくはクリープ強度を表す、強度を上昇させる元素に関しての以下の関係が満たされていてよい：

$F_k = 45 - (7a)$ 、式中、

$F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 10.2 \cdot Al + 12.5 \cdot Si + 98 \cdot C$ (8a)であり、

50

ここで、Cr、Ti、Al、Si及びCは、その元素の質量%での濃度である。Feの極
 限値及び更に別の元素を含ませることができることは、先行する本文中で詳細に説明した
 。

【 0 1 3 4 】

【表 1】

第1表：ASTM B 168-11に従った合金 全ての値は質量%である。

| 合金 | Ni | Cr | Co | Mo | Nb | Fe | Mn | Al | C | Cu | Si | S | Ti | P | Zr | Y | B | N | Ce |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|-------------|---------------|------------|-------------|---------------|---------|-------------|-------------|---------------|-------------|---------------|---------------|-------------|---------------|----|
| Alloy 600 - N06600 | 72,0 最小 | 14,0- 17,0 | | | | 6,0- 10,0 | 1,0 最大 | | 0,15 最大 | 0,5 最大 | 0,5 最大 | 0,015 最大 | | | | | | | |
| Alloy 601 - N06601 | 58,0- 63,0 | 21,0- 25,0 | | | | 残部 | 1,0 最大 | 1,0- 1,7 | 0,10 最大 | 0,5 最大 | 0,5 最大 | 0,015 最大 | | | | | | | |
| Alloy 617 - N06617 | 44,5 最小 | 20,0- 24,0 | 10,0- 15,0 | 8,0- 10,0 | | 3,0 最大 | 1,0 最大 | 0,8- 1,5 | 0,05- 0,15 | 1,0 最大 | 0,5 最大 | 0,015 最大 | 0,6 最大 | | | | 0,006 最大 | | |
| Alloy 690 - N06690 | 58,0 最小 | 27,0- 31,0 | | | | 7,0- 11,0 | 0,5 最大 | | 0,05 最大 | 0,5 最大 | 1,0 最大 | 0,015 最大 | | | | | | | |
| Alloy 693 - N06693 | 残部 | 27,0- 31,0 | | | 0,5- 2,5 | 2,5- 6,0 | 1,0 最大 | 2,5- 4,0 | 0,15 最大 | 0,5 最大 | 0,5 最大 | 0,01 最大 | 1,0 最大 | | | | | | |
| Alloy 602CA - N06025 | 残部 | 24,0- 26,0 | | | | 8,0- 11,0 | 0,15 最大 | 1,8- 2,4 | 0,15- 0,25 | 0,1 最大 | 0,5 最大 | 0,010 最大 | 0,1- 0,2 | 0,020 最大 | 0,01- 0,10 | 0,05- 0,12 | | | |
| Alloy 45 - N06045 | 45 最小 | 26,0- 29,0 | | | | 21,0- 25,0 | 1,0 最大 | | 0,05- 0,12 | 0,3 最大 | 2,5- 3,0 | 0,010 最大 | | 0,020 最大 | | | | 0,03- 0,09 | |
| Alloy 603 - N06603 | 残部 | 24,0- 26,0 | | | | 8,0- 11,0 | 0,15 最大 | 2,4- 3,0 | 0,20- 0,40 | 0,50 最大 | 0,5 最大 | 0,010 最大 | 0,01- 0,25 | 0,020 最大 | 0,01- 0,10 | 0,01- 0,15 | | | |
| Alloy 696 - N06696 | 残部 | 28,0- 32,0 | | 1,0- 3,0 | | 2,0- 6,0 | 1,0 最大 | | 0,15 最大 | 1,5-3,0 | 1,0- 2,5 | 0,010 最大 | 1,0 最大 | | | | | | |

【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

第2表：ASTM B 168-11に従ったいくつかの合金の典型的な組成（先行技術） 全ての値は質量%である。

*) 特許US4, 882, 125の表1からの合金組成

| 合金 | バッチ | C | S | Cr | Ni | Mn | Si | Mo | Ti | Nb | Cu | Fe | P | Al | Zr | Y | B | T _s BCC (°C) | Cr+ Al | Fp |
|---------------------|-------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|----|------|------|------|------|-------|------|-------|------|-------|----------------------------|-----------|------|
| Alloy 600 N06600 | 164310 | 0.07 | 0.002 | 15.75 | 73.77 | 0.28 | 0.32 | | 0.2 | | 0.01 | 9.42 | 0.009 | 0.16 | | | 0.001 | | 15.9 | 19.1 |
| Alloy 601 N06601 | 156656 | 0.053 | 0.0016 | 22.95 | 59.58 | 0.72 | 0.24 | | 0.47 | | 0.04 | 14.4 | 0.008 | 1.34 | 0.015 | 0 | 0.001 | 669 | 24.3 | 31.2 |
| Alloy 690 N06690 | 111389 | 0.022 | 0.002 | 28.45 | 61.95 | 0.12 | 0.32 | | 0.29 | | 0.01 | 8.45 | 0.005 | 0.31 | | 0 | 0 | 720 | 28.8 | 32.7 |
| Alloy 693 N06693 | Alloy 10 *) | 0.015 | ≤0.01 | 29.42 | 60.55 | 0.014 | 0.075 | | 0.02 | 1.04 | 0.03 | 5.57 | | 3.2 | | | 0.002 | 939 | 32.6 | 39.9 |
| Alloy 693 N06693 | Alloy 8 *) | 0.007 | ≤0.01 | 30.00 | 60.34 | 0.11 | 0.38 | | 0.23 | 1.13 | 0.03 | 4.63 | | 3.08 | | | 0.002 | 979 | 33.1 | 41.3 |
| Alloy 693 N06693 | Alloy 3 *) | 0.009 | ≤0.01 | 30.02 | 57.79 | 0.01 | 0.14 | | 0.02 | 2.04 | 0.03 | 5.57 | | 4.3 | | | 0.002 | 1079 | 34.3 | 44.5 |
| Alloy 693 N06693 | Alloy 2 *) | 0.006 | ≤0.01 | 30.01 | 60.01 | 0.12 | 0.14 | | 0.01 | 0.54 | 0.03 | 5.80 | | 3.27 | | | 0.002 | 948 | 33.3 | 40.3 |
| Alloy 602 N06025 | 163968 | 0.170 | ≤0.01 | 25.39 | 62.12 | 0.07 | 0.07 | | 0.13 | | 0.01 | 9.47 | 0.008 | 2.25 | 0.08 | 0.08 | 0.005 | 690 | 27.6 | 31.8 |
| Alloy 603 N06603 | 52475 | 0.225 | 0.002 | 25.20 | 61.6 | 0.09 | 0.03 | | 0.16 | 0.01 | 0.01 | 9.6 | 0.007 | 2.78 | 0.07 | 0.08 | 0.003 | 707 | 28.0 | 32.2 |
| Alloy 696 N06696 | UNS Mitte | 0.080 | ≤0.01 | 30.00 | 61.20 | 0.1 | 1.5 | 2 | 0.1 | | 2 | 3 | | | | | | 792 | 30.0 | 35.1 |

【 3 】

第3 a 表：実験室用バッチの組成、パート1、全ての値は質量%である（T：先行技術に従った合金、E：本発明による合金、L：実験室規模で溶融、G：大規模工業的に溶融）

| 名称 | バッチ | C | N | Cr | Ni | Mn | Si | Mo | Ti | Nb | Cu | Fe | Al | W | T _{sBCC} (°C) | Cr+Al | Fp |
|-------------------|--------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|---------------------------|-------|------|
| T G Alloy 602 CA | 156817 | 0.171 | 0.036 | 25.2 | 62.1 | 0.06 | 0.07 | 0.01 | 0.17 | <0.01 | 0.01 | 9.6 | 2.36 | - | 683 | 27.6 | 31.9 |
| T G Alloy 602 CA | 160483 | 0.172 | 0.025 | 25.7 | 62.0 | 0.06 | 0.05 | 0.02 | 0.14 | 0.01 | 0.01 | 9.4 | 2.17 | -- | 683 | 27.8 | 31.8 |
| T G Alloy 601 | 156856 | 0.053 | 0.018 | 23.0 | 59.6 | 0.72 | 0.24 | 0.04 | 0.47 | 0.01 | 0.04 | 14.4 | 1.34 | 0.01 | 669 | 24.3 | 31.2 |
| T G Alloy 690 | 80116 | 0.010 | 0.025 | 27.8 | 62.8 | 0.18 | 0.15 | 0.01 | 0.31 | <0.01 | 0.01 | 8.5 | 0.14 | - | 683 | 27.9 | 31.4 |
| T G Alloy 690 | 111389 | 0.022 | 0.024 | 28.5 | 62.0 | 0.12 | 0.32 | <0.01 | 0.29 | 0.01 | 0.01 | 8.5 | 0.31 | - | 720 | 28.8 | 32.7 |
| L Cr30Al1La | 2297 | 0.018 | 0.023 | 29.9 | 68.0 | 0.25 | 0.09 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.56 | 1.04 | <0.01 | 737 | 30.9 | 32.5 |
| L Cr30Al1LaT | 2300 | 0.019 | 0.021 | 30.2 | 67.5 | 0.25 | 0.08 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.54 | 1.3 | <0.01 | 737 | 31.5 | 33.3 |
| L Cr30Al1TiLa | 2298 | 0.018 | 0.022 | 29.9 | 67.5 | 0.25 | 0.08 | <0.01 | 0.3 | <0.01 | <0.01 | 0.55 | 1.28 | <0.01 | 759 | 31.2 | 33.8 |
| L Cr30Al1TiNbLa | 2308 | 0.017 | 0.028 | 30.1 | 67.1 | 0.25 | 0.08 | <0.01 | 0.31 | 0.28 | <0.01 | 0.53 | 1.25 | 0.01 | 772 | 31.4 | 34.3 |
| L Cr30Al1CLaTi | 2299 | 0.060 | 0.021 | 30.1 | 67.6 | 0.25 | 0.09 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.54 | 1.25 | 0.01 | 730 | 31.3 | 32.7 |
| L Cr30Al1CLa | 2302 | 0.049 | 0.02 | 30.1 | 67.1 | 0.26 | 0.09 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.57 | 1.65 | <0.01 | 730 | 31.8 | 33.8 |
| E L Cr30Al2La | 2301 | 0.015 | 0.021 | 30.2 | 66.6 | 0.25 | 0.08 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.54 | 2.25 | <0.01 | 809 | 32.4 | 35.6 |
| L Cr30Al1Ti | 250060 | 0.017 | 0.027 | 29.6 | 67.9 | 0.24 | 0.11 | <0.01 | 0.31 | <0.01 | <0.01 | 0.54 | 1.16 | 0.01 | 759 | 30.8 | 33.3 |
| L Cr30Al1Ti | 250063 | 0.017 | 0.024 | 29.9 | 67.4 | 0.25 | 0.10 | <0.01 | 0.31 | <0.01 | <0.01 | 0.53 | 1.39 | <0.01 | 759 | 31.3 | 34.2 |
| L Cr30Al1TiNb | 250066 | 0.016 | 0.022 | 29.9 | 67.1 | 0.24 | 0.09 | <0.01 | 0.31 | 0.31 | <0.01 | 0.50 | 1.42 | 0.01 | 772 | 31.3 | 34.6 |
| L Cr30Al1TiNb | 250065 | 0.017 | 0.025 | 30.3 | 67.1 | 0.24 | 0.10 | 0.01 | 0.3 | 0.31 | <0.01 | 0.05 | 1.41 | 0.01 | 768 | 31.7 | 34.8 |
| L Cr30Al1TiNbZr | 250067 | 0.019 | 0.020 | 29.7 | 67.2 | 0.25 | 0.10 | 0.02 | 0.31 | 0.31 | <0.01 | 0.53 | 1.47 | 0.01 | 776 | 31.1 | 34.4 |
| L Cr30Al1TiNb | 250068 | 0.017 | 0.024 | 29.8 | 66.6 | 0.25 | 0.09 | 0.01 | 0.31 | 0.88 | <0.01 | 0.53 | 1.43 | 0.02 | 799 | 31.2 | 35.2 |
| E L Cr28Al2 | 250129 | 0.018 | 0.025 | 28.2 | 68.3 | 0.25 | 0.10 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.57 | 2.51 | <0.01 | 740 | 30.7 | 34.3 |
| E L Cr28Al2Y | 250130 | 0.022 | 0.022 | 28.1 | 68.6 | 0.25 | 0.07 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.51 | 2.61 | <0.01 | 766 | 30.7 | 34.3 |
| E L Cr28Al2YC1 | 250132 | 0.059 | 0.022 | 28.3 | 68.2 | 0.27 | 0.06 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.60 | 2.61 | 0.02 | 762 | 30.9 | 34.1 |
| E L Cr28Al2Nb.5C1 | 250133 | 0.047 | 0.022 | 28.3 | 67.7 | 0.25 | 0.06 | 0.01 | <0.01 | 0.50 | 0.02 | 0.52 | 2.76 | 0.02 | 800 | 31.1 | 35.2 |
| E L Cr28Al2Nb.5C1 | 250148 | 0.049 | 0.019 | 27.9 | 67.9 | 0.26 | 0.07 | <0.01 | <0.01 | 0.56 | 0.03 | 0.48 | 2.62 | 0.01 | 779 | 30.5 | 34.5 |
| E L Cr28Al2Nb1C1 | 250134 | 0.048 | 0.026 | 28.2 | 67.1 | 0.26 | 0.09 | 0.02 | <0.01 | 1.06 | 0.03 | 0.48 | 2.84 | 0.02 | 830 | 31.1 | 36.1 |
| E L Cr28Al2Nb1C1 | 250147 | 0.045 | 0.017 | 28.4 | 67.5 | 0.27 | 0.07 | 0.02 | <0.01 | 0.90 | 0.02 | 0.43 | 2.15 | 0.02 | 774 | 30.5 | 34.3 |
| E L Cr28Al2Nb1C1Y | 250149 | 0.054 | 0.020 | 27.9 | 67.2 | 0.27 | 0.06 | 0.01 | <0.01 | 1.04 | 0.03 | 0.45 | 2.64 | <0.01 | 800 | 30.6 | 35.1 |
| E L Cr28Al2TiC1 | 250137 | 0.063 | 0.024 | 28.2 | 67.7 | 0.27 | 0.09 | <0.01 | 0.15 | <0.01 | 0.03 | 0.5 | 2.88 | <0.01 | 788 | 31.0 | 34.9 |
| E L Cr28Al2TiC1 | 250138 | 0.053 | 0.018 | 28.3 | 68.4 | 0.27 | 0.05 | <0.01 | 0.16 | <0.01 | 0.03 | 0.45 | 2.62 | 0.01 | 774 | 30.9 | 34.5 |

【 0 1 3 7 】

10

20

30

40

【 4 】

第3b表：実験室用バッチの組成、パート2、すべての値は質量%である（すべての合金に適用される事項：Pb：最大0.002%、Zn：最大0.002%、Sn：最大0.002%）（T、E、G、Lの意味は第3a表を参照されたい）

| 名称 | バッチ | S | P | Mg | Ca | V | Zr | Co | Y | La | B | Hf | Ta | Ce | O |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|---------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------------|
| T G Alloy 602 CA | 156817 | 0.002 | 0.005 | 0.004 | 0.001 | 0.03 | 0.08 | 0.05 | 0.060 | - | 0.003 | - | - | - | 0.001 |
| T G Alloy 602 CA | 160483 | <0.002 | 0.007 | 0.010 | 0.002 | - | 0.09 | 0.04 | 0.070 | - | 0.003 | - | - | - | 0.001 |
| T G Alloy 601 | 156656 | 0.002 | 0.008 | 0.012 | <0.01 | 0.03 | 0.015 | 0.04 | - | - | 0.001 | - | - | - | 0.001 |
| T G Alloy 690 | 80116 | 0.002 | 0.006 | 0.030 | 0.0009 | - | <0.002 | 0.02 | - | - | 0.002 | - | - | - | 0.0005 |
| T G Alloy 690 | 111389 | 0.002 | 0.005 | <0.001 | 0.0005 | - | - | 0.01 | - | - | - | - | - | - | 0.001 |
| L Cr30Al1La | 2297 | 0.004 | 0.003 | 0.015 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | - | <0.001 | 0.062 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | 0.001 0.0001 |
| L Cr30Al1LaT | 2300 | 0.003 | 0.002 | 0.014 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | <0.001 | <0.001 | 0.051 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | 0.001 0.0001 |
| L Cr30Al1TiLa | 2298 | 0.004 | 0.002 | 0.016 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | <0.001 | <0.001 | 0.058 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | 0.001 0.0002 |
| L Cr30Al1TiNbLa | 2308 | 0.002 | 0.002 | 0.014 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | - | <0.001 | 0.093 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | 0.001 0.0002 |
| L Cr30Al1CLaTi | 2299 | 0.003 | 0.002 | 0.015 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | <0.001 | <0.001 | 0.064 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | 0.001 0.0002 |
| L Cr30Al1CLa | 2302 | 0.003 | 0.002 | 0.015 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | 0.001 | <0.001 | 0.057 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | 0.001 0.0001 |
| E L Cr30Al2La | 2301 | 0.003 | 0.002 | 0.015 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | <0.001 | <0.001 | 0.058 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | 0.001 0.0002 |
| L Cr30Al1Ti | 250060 | 0.003 | 0.002 | 0.009 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | <0.001 0.0003 |
| L Cr30Al1Ti | 250063 | 0.003 | 0.003 | 0.012 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | <0.001 0.0003 |
| L Cr30Al1TiNb | 250066 | 0.002 | 0.002 | 0.012 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | <0.001 0.0004 |
| L Cr30Al1TiNb | 250065 | 0.002 | 0.002 | 0.012 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | <0.001 0.0005 |
| L Cr30Al1TiNbZr | 250067 | 0.003 | 0.002 | 0.010 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | <0.001 0.0003 |
| L Cr30Al1TiNb | 250068 | 0.002 | <0.002 | 0.010 | <0.01 | <0.01 | <0.002 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | <0.001 0.0004 |
| E L Cr28Al2 | 250129 | 0.004 | 0.003 | 0.011 | 0.0002 | <0.01 | <0.002 | - | - | - | <0.0005 | - | - | - | 0.001 |
| E L Cr28Al2Y | 250130 | 0.003 | 0.003 | 0.013 | <0.0002 | <0.01 | <0.002 | - | 0.063 | - | <0.0005 | - | - | - | 0.001 |
| E L Cr28Al2YC1 | 250132 | 0.003 | 0.004 | 0.009 | 0.0012 | 0.01 | 0.003 | <0.01 | 0.07 | - | 0.001 | - | - | - | 0.001 |
| E L Cr28Al2Nb.5C1 | 250133 | 0.005 | 0.003 | 0.009 | 0.0012 | <0.01 | 0.004 | 0.01 | 0.01 | - | - | - | - | - | 0.001 |
| E L Cr28Al2Nb.5C1 | 250148 | 0.004 | 0.004 | 0.010 | 0.0005 | 0.01 | - | <0.01 | <0.01 | - | - | - | - | - | 0.003 |
| E L Cr28Al2Nb1C1 | 250134 | 0.006 | 0.002 | 0.009 | 0.0009 | <0.01 | 0.006 | 0.01 | 0.01 | - | <0.0005 | - | - | - | 0.003 |
| E L Cr28Al2Nb1C1 | 250147 | 0.002 | 0.002 | 0.010 | 0.0005 | <0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | - | 0.0012 | - | - | - | 0.001 |
| E L Cr28Al2Nb1C1Y | 250149 | 0.004 | 0.005 | 0.013 | <0.0005 | <0.01 | 0.006 | <0.01 | 0.08 | - | 0.0012 | - | - | - | 0.002 |
| E L Cr28Al2TiC1 | 250137 | 0.005 | 0.004 | 0.008 | 0.0002 | <0.01 | 0.004 | <0.01 | <0.01 | - | 0.0012 | - | - | - | 0.001 |
| E L Cr28Al2TiC1 | 250138 | 0.005 | 0.004 | 0.010 | 0.0002 | <0.01 | 0.003 | 0.01 | <0.01 | - | 0.0012 | - | - | - | 0.004 |

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

【 表 5 】

表 4 : 室温 (RT)、600°C 及び 800°C での引張試験の結果。成形速度は、 $R_{p0.2}$ の場合に $8,33 \cdot 10^{-5} \text{ 1/s}$ ($0,5\%/分$) であり、かつ R_m の場合に $8,33 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$ ($5\%/分$) であった；KG = 粒径

| 名称 | バッチ | KG (μm) | $R_{p0.2}$ (MPa) RT | R_m (MPa) RT | A_5 (%) RT | $R_{p0.2}$ (MPa) 600°C | R_m (MPa) 600°C | A_5 (%) 600°C | $R_{p0.2}$ (MPa) 800°C | R_m (MPa) 800°C | Fa | Fk |
|----------------|--------|-------------------------|------------------------|-------------------|-----------------|---------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------|----------------------|------|------|
| T Alloy 602 CA | 156817 | 76 | 292 | 699 | 36 | 256 | 578 | 41 | 186 | 198 | 63,0 | 76,9 |
| T Alloy 602 CA | 160483 | 76 | 340 | 721 | 42 | 254 | 699 | 69 | 186 | 197 | 62,2 | 79,6 |
| T Alloy 601 | 156656 | 136 | 238 | 645 | 53 | 154 | 509 | 54 | 133 | 136 | 43,3 | 56,3 |
| T Alloy 690 | 80116 | 92 | 279 | 641 | 56 | 195 | 469 | 48 | 135 | 154 | 36,2 | 41,6 |
| T Alloy 690 | 111389 | 72 | 285 | 630 | 50 | 188 | 465 | 51 | - | - | 36,8 | 43,6 |
| Cr30Al1La | 2297 | 233 | 221 | 637 | 67 | 131 | 460 | 61 | 134 | 167 | 33,5 | 43,4 |
| Cr30Al1LaT | 2300 | 205 | 229 | 650 | 71 | 131 | 469 | 65 | 132 | 160 | 33,9 | 46,3 |
| Cr30Al1TiLa | 2298 | 94 | 351 | 704 | 59 | 228 | 490 | 31 | 149 | 161 | 39,7 | 51,5 |
| Cr30Al1TiNbLa | 2308 | 90 | 288 | 683 | 55 | 200 | 508 | 39 | 174 | 181 | 41,6 | 61,0 |
| Cr30Al1CLaTi | 2299 | 253 | 258 | 661 | 62 | 212 | 475 | 59 | 181 | 185 | 42,3 | 50,0 |
| Cr30Al1CLa | 2302 | 212 | 353 | 673 | 59 | 233 | 480 | 59 | 189 | 194 | 40,0 | 52,9 |
| Cr30Al2La | 2301 | 155 | 375 | 716 | 66 | 298 | 504 | 49 | 275 | 277 | 33,2 | 55,6 |
| Cr30Al1Ti | 250060 | 114 | 252 | 662 | 67 | 183 | 509 | 62 | 143 | 154 | 39,3 | 50,4 |
| Cr30Al1Ti | 250063 | 118 | 252 | 659 | 70 | 178 | 510 | 57 | 148 | 152 | 39,6 | 52,9 |
| Cr30Al1TiNb | 250066 | 121 | 240 | 666 | 67 | 186 | 498 | 66 | 245 | 255 | 41,4 | 63,6 |
| Cr30Al1TiNb | 250065 | 132 | 285 | 685 | 61 | 213 | 521 | 58 | 264 | 265 | 41,8 | 64,0 |
| Cr30Al1TiNbZr | 250067 | 112 | 287 | 692 | 67 | 227 | 532 | 65 | 280 | 280 | 41,6 | 64,2 |
| Cr30Al1TiNb | 250068 | 174 | 261 | 666 | 69 | 205 | 498 | 65 | 297 | 336 | 44,9 | 83,2 |
| Cr28Al2 | 250129 | 269 | 334 | 674 | 66 | - | - | - | 191 | 224 | 31,8 | 56,8 |
| Cr28Al2Y | 250130 | 167 | 322 | 693 | 63 | 252 | 522 | 53 | 220 | 244 | 32,6 | 57,9 |
| Cr28Al2YC1 | 250132 | 189 | 301 | 669 | 65 | - | - | - | 226 | 226 | 40,2 | 64,0 |
| Cr28Al2Nb.5C1 | 250133 | 351 | 399 | 725 | 57 | 334 | 522 | 33 | 285 | 353 | 40,8 | 78,9 |
| Cr28Al2Nb.5C1 | 250148 | 365 | 353 | 704 | 60 | 284 | 523 | 58 | 259 | 344 | 41,2 | 79,5 |
| Cr28Al2Nb1C1 | 250134 | 384 | 448 | 794 | 59 | 410 | 579 | 28 | 343 | 377 | 44,4 | 99,4 |
| Cr28Al2Nb1C1 | 250147 | 350 | 372 | 731 | 57 | 306 | 547 | 49 | 309 | 384 | 43,0 | 89,1 |
| Cr28Al2Nb1C1Y | 250149 | 298 | 415 | 784 | 53 | 339 | 528 | 27 | 340 | 400 | 45,1 | 99,2 |
| Cr28Al2TiC1 | 250137 | 142 | 379 | 745 | 59 | 327 | 542 | 29 | 311 | 314 | 44,0 | 70,4 |
| Cr28Al2TiC1 | 250138 | 224 | 348 | 705 | 61 | 278 | 510 | 46 | 247 | 296 | 42,2 | 66,5 |

【 0 1 3 9 】

10

20

30

40

【表 6】

表 5 : 空气中 1000℃での酸化試験の 1056 時間後の結果

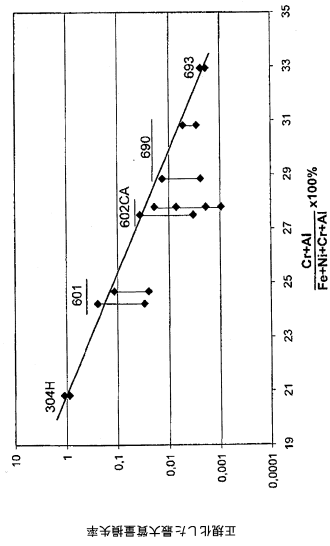
| | 名称 | バッチ | 試験番号 | m_{brutto} (g/m ²) | m_{netto} (g/m ²) | $u_{\text{um,spell}}$ (g/m ²) |
|---|---------------|--------|------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|
| T | Alloy 602 CA | 160483 | 412 | 8,66 | 7,83 | 0,82 |
| T | Alloy 602 CA | 160483 | 425 | 5,48 | 5,65 | -0,18 |
| T | Alloy 601 | 156125 | 403 | 51,47 | 38,73 | 12,74 |
| T | Alloy 690 | 111389 | 412 | 23,61 | 7,02 | 16,59 |
| T | Alloy 690 | 111389 | 421 | 30,44 | -5,70 | 36,14 |
| T | Alloy 690 | 111389 | 425 | 28,41 | -0,68 | 29,09 |
| | Cr30Al1La | 2297 | 412 | 36,08 | -7,25 | 43,33 |
| | Cr30Al1LaT | 2300 | 412 | 41,38 | -2,48 | 43,86 |
| | Cr30Al1TiLa | 2298 | 412 | 49,02 | -30,59 | 79,61 |
| | Cr30Al1TiNbLa | 2306 | 412 | 40,43 | 16,23 | 24,20 |
| | Cr30Al1CLaTi | 2308 | 412 | 42,93 | -15,54 | 58,47 |
| | Cr30Al1CLa | 2299 | 412 | 30,51 | 0,08 | 30,44 |
| | Cr30Al2La | 2302 | 412 | 27,25 | 9,57 | 17,68 |
| E | Cr30Al1Ti | 2301 | 412 | 8,43 | 6,74 | 1,69 |
| | Cr30Al1Ti | 250060 | 421 | 43,30 | -19,88 | 63,17 |
| | Cr30Al1TiNb | 250063 | 421 | 32,81 | -22,15 | 54,96 |
| | Cr30Al1TiNb | 250066 | 421 | 26,93 | -16,35 | 43,28 |
| | Cr30Al1TiNbZr | 250065 | 421 | 25,85 | -24,27 | 50,12 |
| | Cr30Al1TiNb | 250067 | 421 | 41,59 | -15,56 | 57,16 |
| | Cr28Al2 | 250068 | 421 | 42,69 | -39,26 | 81,95 |
| E | Cr28Al2Y | 250129 | 425 | 3,72 | 3,55 | 0,16 |
| E | Cr28Al2YC1 | 250130 | 425 | 4,68 | 4,90 | -0,23 |
| E | Cr28Al2Nb.5C1 | 250132 | 425 | 3,94 | 5,01 | -1,07 |
| E | Cr28Al2Nb.5C1 | 250133 | 425 | 2,56 | 3,98 | -1,42 |
| E | Cr28Al2Nb1C1 | 250148 | 425 | 3,15 | 3,21 | -0,07 |
| E | Cr28Al2Nb1C1 | 250134 | 425 | 3,34 | 4,23 | -0,89 |
| E | Cr28Al2Nb1C1Y | 250147 | 425 | 2,72 | 2,62 | 0,10 |
| E | Cr28Al2TiC1 | 250149 | 425 | 3,44 | 3,84 | -0,40 |
| E | Cr28Al2TiC1 | 250137 | 425 | 3,62 | 4,24 | -0,62 |
| E | Cr30Al1La | 250138 | 425 | 3,87 | 4,28 | -0,41 |

10

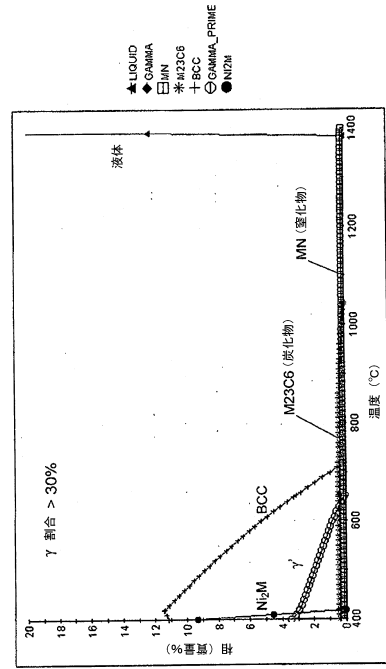
20

30

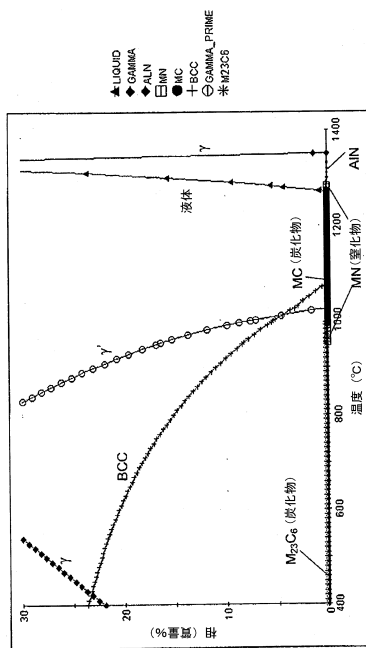
【図 1】



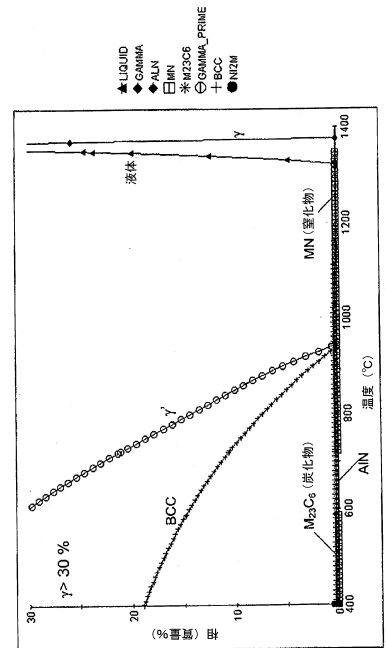
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 ハイケ ハッテンドルフ

ドイツ連邦共和国 ヴェルドール フリートホーフシュトラッセ 49

審査官 田口 裕健

(56)参考文献 特表2002-531709(JP,A)

特開平01-312051(JP,A)

特開2003-073763(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 19/00 - 19/05