

明 細 書

発明の名称：

アルミナバリア層を有する鋳造製品及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミナバリア層を有する鋳造製品及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] エチレン製造用反応管や分解管、ハースロール、ラジアントチューブ、耐メタルダスティング材などの耐熱鋳鋼品では、高温雰囲気曝されるため、高温強度にすぐれるオーステナイト系の耐熱合金が用いられている。

[0003] この種オーステナイト系耐熱合金では、高温雰囲気での使用中に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Cr酸化物(主に Cr_2O_3 からなる)が形成されてしまうと、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、酸化物皮膜が肥大化する。また、これら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、皮膜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。

[0004] 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(Al_2O_3)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、特開昭51-78612号公報及び特開昭57-39159号公報参照)。

[0005] しかしながら、Alはフェライト生成元素であるため、含有量が多くなると材料の延性が劣化して高温強度が低下してしまう。この延性の低下傾向は、特にAlの含有量が4%を越えると観察される。

このため、上記特許文献のオーステナイト系耐熱合金は、 Al_2O_3 によるバリア機能の向上を期待することはできても、母材の延性低下を招来する不都合がある。

[0006] そこで、 Al 含有量を4%超にすることなくアルミナバリア層の高温安定性を確保することができ、さらに、材料の延性を低下させることなく、高温雰囲気下ですぐれたバリア機能を発揮することのできる鑄造製品を提供するために、国際公開第WO2010/113830号公報では、鑄造体の表面粗さ(Ra)が $0.05 \sim 2.5 \mu m$ となるように内面加工を行なった後、酸化性雰囲気下で熱処理を施すことにより、鑄造体の内面に Al_2O_3 を含むアルミナバリア層が形成され、アルミナバリア層と鑄造体との界面に母材基地よりもCr濃度の高いCr基粒子が分散した鑄造製品を提案している。

[0007] 国際公開第WO2010/113830号公報の鑄造製品は、安定したアルミナバリア層の存在により、高温雰囲気下での使用において、すぐれた耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性等を長期に亘って維持することができる。

[0008] 本発明者らの研究の結果、国際公開第WO2010/113830号公報の優れた耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性等を有する鑄造製品において、更なる高温下に鑄造製品を曝した場合、引張延性が低下してしまうものがあることが分かった。

[0009] そこで、本発明の第1の課題は、高温引張延性を低下させる要因を見出し、高温引張延性にすぐれるアルミナバリア層を有した、オーステナイト系の鑄造製品を提供することである。

[0010] また、鑄造体への内面加工を通常の仕上げ加工であるスカイピング加工により行なう場合、鑄造体の表面に引っ掻き傷が生ずることがある。この引っ掻き傷部分には、過度に加工歪みが付加され、さらに表面粗さが粗くなってしまうため、表面性状が母材の他の部分と異なることとなる。その結果、続いて行なわれる熱処理工程では、引っ掻き傷部分の最表面にCr酸化物が形成されてしまい、その直下に塊状のAl酸化物が形成されることとなる。

- [0011] このように引っ掻き傷部分には均一な Al_2O_3 の皮膜が形成されず、 Cr_2O_3 皮膜が主として形成されてしまうため、約 1080°C 以上の高温に長時間曝された場合、 Al_2O_3 の皮膜が均一に形成された母材部分に比して、引っ掻き傷部分では酸化皮膜で母材を保護できないから、高温腐食が生じやすくなる。
- [0012] そこで、これら引っ掻き傷を除去するために、ホーニング加工などの研磨を施すことが考えられるが、加工コストの増大、製造工期の長期化を招く結果となる。
- [0013] また、上記のようにホーニング加工などの研磨は、鑄造製品が直管である場合、小径であったり長尺であったりすると、全長に亘って加工を行なうことができず、表面粗さの大きい部分が残ってしまうことがある。その結果、これら部分には所望の Al_2O_3 皮膜を形成できないことがある。
- [0014] さらに、屈曲部分を有する所謂U字管では、予め表面処理及び熱処理を施した直管を加工により屈曲させて作製される。しかしながら、直管を屈曲させたときに屈曲部分に生じる歪み等に起因して、直管の表面に形成されていたアルミナバリア層が剥離してしまうことがある。この現象は特に屈曲部分の内側となる腹側で顕著に観察される。
- [0015] そこで、本発明の第2の課題は、表面全体に均一なアルミナバリア層を形成することのできる鑄造製品及びその製造方法を提供することである。
- [0016] また、アルミナバリア層を形成した鑄造製品を作製し、得られた鑄造製品どうしを溶接により接合した場合、溶接時の熱影響を受け易い所謂熱影響部に残留応力や歪みが生じる。この結果、予め形成されていたアルミナバリア層が一部剥離してしまう虞がある。
- [0017] そこで、表面処理を施した鑄造製品どうしを溶接した後に、熱処理を行なうことでアルミナバリア層を形成することも考えられるが、この場合、特に溶接部において、 Cr 酸化物主体の金属酸化物が形成されてしまい、十分な耐浸炭性を有するアルミナバリア層を形成することができない。
- [0018] 従来技術では、アルミナバリア層が形成された鑄造体と比較し、アルミナ

バリア層が形成されない溶接部は、外部雰囲気からの酸素、炭素、窒素等の侵入を許し酸化、炭化、窒化等を長時間にわたって防止することができなかった。

[0019] そこで、本発明の第3の課題は、溶接部において、Cr酸化物主体の金属酸化物が形成されず、表面全体にアルミナバリア層が形成された鑄造製品及びその製造方法を提供することである。

発明の概要

[0020] 上記第1の課題を解決するために、本発明のアルミナバリア層を有する鑄造製品は、

鑄造体の表面に Al_2O_3 を含むアルミナバリア層が形成された鑄造製品であって、

鑄造体は、質量%にて、C：0.3～0.7%、Si：0.1～1.5%、Mn：0.1～3%、Cr：15～40%、Ni：20～55%、Al：2～4%、希土類元素：0.005～0.4%、W：0.5～5%及び／又はMo：0.1～3%を含有し、残部25%以上のFe、及び不可避免的不純物からなり、

前記希土類元素は、80%以上がLaである。

[0021] また、上記第2の課題を解決するために、本発明に係る表面にアルミナバリア層を有する鑄造製品の製造方法は、

高温雰囲気で使用される鑄造製品の製造方法であって、

質量%にて、Cr15%以上Ni20%以上を含有し、Alを2～4%含有する耐熱合金の鑄造体の表面に多価アルコール液を含む酸溶液による酸処理を施すステップ、

上記酸処理を施した鑄造体に熱処理を施すことで、表面に Al_2O_3 を含むアルミナバリア層を形成する熱処理ステップと、

を含んでいる。

[0022] また、上記第3の課題を解決するために、本発明に係る鑄造製品の製造方法は、

高温雰囲気で使用される鑄造製品であって、質量%にて、Cr 15%以上 Ni 20%以上を含有し、Alを2～4%含有する耐熱合金の第1鑄造体と第2鑄造体を溶接することにより得られる鑄造製品の製造方法であって、
第1鑄造体と第2鑄造体を溶接により接合するステップ、
接合された溶接部に表面処理を施すステップ、
表面処理を施した溶接部に熱処理を施すステップと、
を含んでいる。

[0023] さらに、上記第3の課題を解決するために、本発明のアルミナバリア層を有する鑄造製品は、

高温雰囲気で使用され、質量%にて、Cr 15%以上 Ni 20%以上を含有し、Alを2～4%含有する耐熱合金の第1鑄造体と第2鑄造体を溶接してなる鑄造製品であって、

第1鑄造体と第2鑄造体の溶接部は、 Al_2O_3 を含むアルミナバリア層で被覆されている。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、実施例2における発明例である供試No. 201の酸処理後熱処理前の表面写真である。

[図2]図2は、実施例2における発明例である供試No. 202の酸処理後熱処理前の表面写真である。

[図3]図3は、実施例2における発明例である供試No. 203の酸処理後熱処理前の表面写真である。

[図4]図4は、実施例2における発明例である供試No. 204の酸処理後熱処理前の表面写真である。

[図5]図5は、実施例2における発明例である供試No. 205の酸処理後熱処理前の表面写真である。

[図6]図6は、実施例2における発明例である供試No. 206の酸処理後熱処理前の表面写真である。

[図7]図7は、実施例2における発明例である供試No. 207の酸処理後熱

処理前の表面写真である。

[図8]図8は、実施例2における参考例である供試No. 311の酸処理後熱処理前の表面写真である。

[図9]図9は、実施例2における参考例である供試No. 312の酸処理後熱処理前の表面写真である。

[図10]図10は、実施例2における比較例である供試No. 421の熱処理前の表面写真(酸処理せず)である。

[図11]図11は、実施例2における発明例である供試No. 201の熱処理後の表面写真である。

[図12]図12は、実施例2における発明例である供試No. 202の熱処理後の表面写真である。

[図13]図13は、実施例2における発明例である供試No. 203の熱処理後の表面写真である。

[図14]図14は、実施例2における発明例である供試No. 204の熱処理後の表面写真である。

[図15]図15は、実施例2における発明例である供試No. 205の熱処理後の表面写真である。

[図16]図16は、実施例2における発明例である供試No. 206の熱処理後の表面写真である。

[図17]図17は、実施例2における発明例である供試No. 207の熱処理後の表面写真である。

[図18]図18は、実施例2における参考例である供試No. 311の熱処理後の表面写真である。

[図19]図19は、実施例2における参考例である供試No. 312の熱処理後の表面写真である。

[図20]図20は、実施例2における比較例である供試No. 421の熱処理後の表面写真である。

[図21]図21は、実施例2における発明例である供試No. 201の断面S

EM写真である。

[図22]図22は、実施例2における発明例である供試No. 202の断面SEM写真である。

[図23]図23は、実施例2における発明例である供試No. 203の断面SEM写真である。

[図24]図24は、実施例2における発明例である供試No. 204の断面SEM写真である。

[図25]図25は、実施例2における発明例である供試No. 205の断面SEM写真である。

[図26]図26は、実施例2における発明例である供試No. 206の断面SEM写真である。

[図27]図27は、実施例2における発明例である供試No. 207の断面SEM写真である。

[図28]図28は、実施例2における参考例である供試No. 311の断面SEM写真である。

[図29]図29は、実施例2における参考例である供試No. 312の断面SEM写真である。

[図30]図30は、実施例2における比較例である供試No. 421の断面SEM写真である。

[図31]図31は、実施例3における発明例の供試管No. 504を軸方向に切断して撮影した断面写真である。

[図32]図32は、実施例3における比較例の供試管No. 613を軸方向に切断して撮影した断面写真である。

[図33]図33は、実施例3における発明例の供試管No. 504から得られた供試片を溶接部と垂直な断面写真である。

[図34]図34は、実施例3における比較例の供試管No. 613から得られた供試片を溶接部と垂直な断面写真である。

[図35]図35は、実施例3における発明例の供試管No. 504の断面SE

M分析による写真である。

[図36]図36は、実施例3における比較例の供試管No. 613の断面SEM分析による写真である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の3つの実施の形態について詳細に説明する。

[0026] 第1実施形態

本発明に係る第1実施形態は、鑄造体の表面に Al_2O_3 を含むアルミナバリア層が形成された鑄造製品であって、鑄造体は、質量%にて、C: 0.3~0.7%、Si: 0.1~1.5%、Mn: 0.1~3%、Cr: 15~40%、Ni: 20~55%、Al: 2~4%、希土類元素: 0.005~0.4%、W: 0.5~5%及び／又はMo: 0.1~3%を含有し、残部25%以上のFe、及び不可避免の不純物からなり、前記希土類元素は、80%以上がLaである鑄造製品を得るものである。なお、本明細書において、「%」は、特に表示がないときは、全て質量%である。

[0027] <成分限定理由の説明>

[0028] C: 0.3~0.7%

Cは、鑄造性を良好にし、高温クリープ破断強度を高める作用がある。このため、少なくとも0.3%を含有させる。しかし、含有量があまり多くなると、 Cr_7C_3 の一次炭化物が幅広く形成され易くなり、アルミナバリア層を形成するAlの移動が抑制されるため、鑄造体の表面部へのAlの供給不足が生じて、アルミナバリア層の局部的な寸断が起こり、アルミナバリア層の連続性が損なわれる。また、二次炭化物が過剰に析出するため、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は0.4~0.5%がより好ましい。

[0029] Si: 0.1~1.5%

Siは、溶湯合金の脱酸剤として、また溶湯合金の流動性を高めるために少なくとも0.1%含有させるが、含有量があまり多くなると高温クリープ破断強度の低下を招くので上限は1.5%とする。なお、Siの上限は1.

0%がより好ましい。

[0030] Mn : 0.1 ~ 3%

Mnは、溶湯合金の脱酸剤として、また溶湯中のSを固定するために少なくとも0.1%含有させるが、含有量があまり多くなると高温クリープ破断強度の低下を招くので上限は3%とする。なお、Mnの上限は1.6%がより好ましい。

[0031] Cr : 15 ~ 40%

Crは、高温強度及び繰返し耐酸化性の向上への寄与の目的のため15%以上含有させる。しかし、含有量があまり多くなると高温クリープ破断強度の低下を招くので上限は40%とする。なお、Crは20~30%がより好ましい。

[0032] Ni : 20 ~ 55%

Niは、繰返し耐酸化性及び金属組織の安定性の確保に必要な元素である。また、Niの含有量が少ないと、Feの含有量が相対的に多くなる結果、鑄造体の表面にCr-Fe-Mn酸化物が生成され易くなるため、アルミナバリア層の生成が阻害される。このため、20%以上含有させる。しかしながら、55%を超えて含有しても増量に対応する効果が得られないので、上限は55%とする。なお、Niは28~45%がより好ましい。

[0033] Al : 2 ~ 4%

Alは耐浸炭性及び耐コーキング性の向上に有効な元素である。また、本発明では、鑄造体の表面にアルミナバリア層を生じさせるために必要不可欠の元素である。このため、少なくとも2%以上含有させる。しかし、含有量が4%を超えると、前述したように延性が劣化するため、本発明に係る第1実施形態では上限を4%に規定する。なお、Alの含有量は2.5~3.8%がより望ましい。

[0034] 希土類元素 : 0.005 ~ 0.4%。但し、その80%以上がLa

希土類元素とは、周期律表のLaからLuに至る15種類のランタン系列に、YとScを加えた17種類の元素を意味するが、本発明に係る第1実施

形態の耐熱合金に含有させる希土類元素は、80%以上をLaとする。Laを80%以上とすることで、高温引張延性、特に1100℃以上での高温引張延性にすぐれるNi₂La、Ni₃LaなどのNi-La系化合物の生成量を高めることができる。

希土類元素は、S固定能や希土類酸化物による酸化被膜の固定能を有しており、アルミナバリア層の生成と安定化の促進に寄与するため、0.005%以上含有する。一方、あまりに多く含有すると、延性、靱性が悪化するので、上限は0.4%とする。

さらに、希土類元素は、Ce含有量が、0.1%以下とすることが望ましい。Ce含有量を抑えることで、Ni₂CeやNi₃Ceなどの高温脆性の原因となるCe化合物の生成量を低減でき、高温引張延性を高めることができる。なお、希土類元素は、Ceを含まずLaのみで構成することがより好ましい。

[0035] W: 0.5~5%及び／又はMo: 0.1~3%

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

しかし、W及びMoは、含有量があまり多くなると、延性の低下や、耐浸炭性の劣化を招き、WやMoは原子半径が大きいため、基地中に固溶することにより、Alの移動を抑制してアルミナバリア層の生成を妨げる作用がある。また、Cが多い場合と同じように、(Cr, W, Mo)₇C₃の一時炭化物が幅広く形成され易くなり、アルミナバリア層を形成するAlの移動が抑制されるため、鑄造体の表面部分へのAlの供給不足が生じ、アルミナバリア層の局所的な寸断が起こり、アルミナバリア層の連続性が損なわれ易くなる。また、WやMoは原子半径が大きいため、基地中に固溶することにより、AlやCrの移動を抑制してアルミナバリア層の生成を妨げる作用がある。

このため、Wは5%以下、Moは3%以下とする。なお、Wは0.5~3

%、Moは2%以下であることがより好ましい。

[0036] Ti : 0.01~0.6%、Zr : 0.01~0.6%及びNb : 0.1~3.0%の少なくとも一種

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

しかし、過剰に添加すると、延性の低下を招く。Nbは、さらに、アルミ
ナバリア層の耐剥離性を低下させる。このため、上限は、Ti及びZrは0
.6%、Nbは3.0%とする。なお、Ti及びZrは0.3%、Nbは1
.5%を上限とすることがより好ましい。

[0037] B : 0.1%以下

Bは、鑄造体の粒界を強化する作用があるので、必要に応じて含有させる
ことができる。なお、含有量が多くなるとクリープ破断強度の低下を招くた
め、添加する場合でも0%を越えて0.1%以下とする。Bは望ましくは0
.01%を越えて0.1%以下である。

[0038] Fe : 25%以上

Fe、Ni及びCr中のAlの拡散速度は、原子の大きさが小さい程速い
と考えられる。このため、原子の小さいFeを増加させ、Crの量を低減す
ることで、合金中でのAlの拡散を高め、Alを移動し易くして、 Al_2O_3
の被膜の生成を促進させることができる。また、Crを低減させたことで、
Cr酸化物の生成を抑制することもできる。

上記理由により、Feを25%以上含有する。なお、Feは30%以上と
することがより好ましい。

[0039] 不可避的不純物

合金の溶製時に不可避的に混入するP、Sその他の不純物は、この種の合
金材に通常許容される範囲であれば存在しても構わない。

[0040] <鑄造体>

本発明に係る第1実施形態の鑄造製品を構成する鑄造体は、上記成分組成の溶湯を溶製し、遠心力鑄造、静置鑄造等により上記組成に鑄造される。

得られる鑄造体は、目的とする用途に応じた形状とすることができる。

なお、本発明に係る第1実施形態は、遠心鑄造により作製される鑄造体に特に好適である。遠心鑄造を適用することで、金型による冷却の進行によって径方向に微細な金属組織が配向性をもって成長し、Alが移動し易い合金組織を得ることができるためである。これにより、後述する熱処理において、従来よりも薄いアルミナバリア層でありながら、繰り返し加熱の環境下でもすぐれた強度を有する被膜の形成された鑄造製品を得ることができる。

遠心鑄造により作製される鑄造製品として、管、特に高温環境下で使用される反応管を例示することができる。

[0041] 鑄造体には、製品使用時に高温雰囲気と接触することとなる対象部位に表面処理を行ない、該部位の表面粗さを調整した上で、酸化雰囲気中での加熱処理を行なうようにしている。

[0042] <表面処理>

表面処理は、研磨処理を例示することができる。この表面処理は、製品使用時に高温雰囲気と接触することとなる対象部位の全体に行なうことが望ましい。

[0043] 表面処理は、対象部位の表面粗さ(Ra)が0.05~2.5 μ mとなるように実施することができる。より望ましくは、表面粗さ(Ra)は0.5~2.0 μ mとする。表面粗さ(Ra)が0.05 μ m未満であると、CrがAlに優先して酸化するが、0.05 μ m以上であると、Cr酸化物スケールの生成を抑えることができ、続く熱処理によりより好適にアルミナバリア層を形成することができる。2.5 μ m以上となると加工歪みが残留することによってCr酸化物スケールが生成されやすくなると考えられる。また、このとき表面処理により表面粗さを調整することによって、熱影響部の残留応力や歪みも同時に除去することができる。

[0044] 表面処理を研磨処理により行なう場合、番手 120～220 にてペーパー研磨を行なった後、さらに番手 240～1200 にて仕上げ研磨することが望ましい。

[0045] <熱処理>

表面処理を施した後、以下の条件の熱処理を行なう。

熱処理は、酸化性雰囲気下にて加熱処理を施すことで実施される。

酸化性雰囲気とは、酸素を 20 体積%以上含む酸化性ガス、又はスチームや CO_2 が混合された酸化性環境である。また、加熱処理は、900℃以上、好ましくは 1000℃以上、より好ましくは 1050℃以上の温度で行ない、加熱時間は 1 時間以上である。

[0046] <鑄造製品>

上記のように、鑄造体に表面処理及び熱処理を順に行なうことで、鑄造体の表面に Al_2O_3 を含むアルミナバリア層が安定して形成された鑄造製品を得ることができる。

[0047] <アルミナバリア層>

本発明の鑄造製品に形成される Al_2O_3 を含むアルミナバリア層は、緻密性が高く、外部から酸素、炭素、窒素の母材への侵入を防ぐバリアとしての作用を有する。本発明に係る第 1 実施形態では、製品使用時に高温雰囲気と接触することとなる部位に表面処理を行ない、該部位の表面粗さを調整し、その後に、前記部位を酸化性雰囲気中で加熱処理することにより、鑄造製品の表面に、アルミナバリア層として、連続して Al_2O_3 が形成できる。

[0048] 鑄造体に形成されるアルミナバリア層の厚さは、バリア機能を効果的に発揮するために、0.05 μm 以上 3 μm 以下に形成することが好適である。アルミナバリア層の厚さは、0.05 μm 未満であると、耐浸炭性が低下する虞があり、また、3 μm を越えると、母材と被膜との熱膨張係数の差の影響によってアルミナバリア層の剥離が進行しやすい虞がある。

上記影響を避けるために、アルミナバリア層の厚さは、0.1 μm 以上 2.5 μm 以下とすることがより好適である。一方で、被膜厚さに差があると

、温度の変化が激しい場合に被膜の剥離が進行してしまう虞もある。このため、アルミナバリア層の厚さは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下が望ましく、平均 $1\mu\text{m}$ 程度となることが最も望ましい。

[0049] なお、本発明に係る第1実施形態の鑄造製品の表面をSEM/EDXで調べたとき、アルミナバリア層の上にCr酸化物スケールが一部形成されることがある。その理由として、アルミナバリア層の内部に形成されたCr酸化物スケールが、 Al_2O_3 により製品表面まで押し上げられるからである。しかしながら、この酸化物スケールは少ない方がよく、製品表面の20面積%未満となるようにして、 Al_2O_3 が80面積%以上を占めるようにすることが好適である。

[0050] <Laについて>

本発明に係る第1実施形態の鑄造製品は、希土類元素中、Laの含有量を80%としたことで、後述する実施例1にて説明するとおり、高温(具体的には 1100°C 以上)における引張延性を可及的に高めることができる。

その理由として、Ni-La系化合物の溶融温度は、Ni-Ce系化合物の溶融温度に比較して高く、La添加材の高温脆化は 1200°C よりも高温側にあるためである。より具体的には、 Ni_2Ce 、 Ni_3Ce の融点は夫々 1000°C 、 1180°C であるのに対し、 Ni_2La 、 Ni_3La の融点は夫々 1100°C 、 1240°C である。

[0051] 従って、特に反応管に使用する場合、Ceの使用温度域(約 1100°C)にて脆化しないLaを希土類元素として80%以上含有することが有効である。

[0052] 本発明に係る第1実施形態では、希土類元素中、Ceの含有量を抑えて、Laを80%以上含有するようにしているが、Ce添加材とLa添加材に対して、 1050°C 、10時間保持、炉冷の大气中繰り返し酸化試験を行なったところ、Ce添加材とLa添加材には、 Al_2O_3 の耐剥離性に差異は殆んど認められなかった。

[0053] また、希土類元素中、Ceの含有量を抑えて、Laを80%以上含有した

場合における割れ感受性(割れ易さ)を、ビード置き試験(亀裂感度試験：社団法人日本溶接協会のホームページhttp://www-it.jwes.or.jp/qa/details.jsp?pg_no=0100080100参照)により評価したが、殆んど影響はないことを確認した。

[0054] 本発明に係る第1実施形態は、高温引張延性にすぐれ、アルミナバリア層による外部雰囲気からの酸素、炭素、窒素等の侵入を効果的に防止できる鑄造製品として好適である。

[0055] 第2実施形態

本発明に係る第2実施形態は、Cr 15%以上Ni 20%以上を含有し、Alを2～4%含有する耐熱合金について、酸処理による表面処理を施し、その後、熱処理を施すことにより、表面にAl₂O₃を含む所謂「アルミナバリア層」の形成された鑄造製品を得るものである。

[0056] 鑄造製品に含まれる成分が及ぼす影響については、第1実施形態の＜成分限定理由の説明＞の項に記載されている。

第2実施形態の鑄造製品に含まれる成分の含有量は、以下の通りとする。

Cr：15%以上

Crは、15%以上含有させるが、上限は40%とする。なお、Crの含有量は20～30%がより望ましい。

[0057] Ni：20%以上

Niは、少なくとも20%以上含有させるものとする。55%を超えて含有しても増量に対応する効果が得られないので、上限は55%とする。なお、Niの含有量は28～45%がより望ましい。

[0058] Al：2～4%

Alは、少なくとも2%以上含有させるが、上限を4%に規定する。なお、Alの含有量は2.5～3.8%がより望ましい。

[0059] その他、下記の成分を含有することが好適である。

[0060] C：0.3～0.7%

Cは、少なくとも0.3%を含有させるが、上限は0.7%とする。なお

、Cの含有量は0.4～0.5%がより望ましい。

[0061] Si : 0.1%を超えて1.5%以下

Siは、少なくとも0.1%を含有させるが、上限を1.5%として含有させる。なお、Siの含有量は1.0%以下がより望ましい。

[0062] Mn : 0.1～3.0%以下

Mnは、上限を3.0%として含有させる。なお、Mnの含有量は1.6%以下がより望ましい。

[0063] 希土類元素 : 0.005～0.4%

本発明に係る第2実施形態の耐熱合金に含有させる希土類元素は、Ce、La及びNdからなる群のうち少なくとも一種以上が含まれることが好ましい。

アルミナバリア層の生成を高温の酸化性雰囲気下での加熱処理によって行なう場合は、希土類元素を0.005%以上含有させるが、上限は0.4%とする。

[0064] W : 0.5～5%及び／又はMo : 0.1～3%

W、Moは、W及びMoの少なくとも一種を含有させるものとし、Wの場合は0.5%以上、Moの場合は0.1%以上含有させる。

しかし、Wは3%以下、Moは2%以下とする。なお、両元素を含有する場合でも、合計含有量は3%以下とすることが好ましい。

[0065] Ti : 0.01～0.6%、Zr : 0.01～0.6%及びNb : 0.1～3.0%の少なくとも一種

Ti、Zr及びNbは、Ti及びZrが0.01%以上、Nbが0.1%以上である。

しかし、上限は、Ti及びZrは0.6%、Nbは3.0%とする。

[0066] B : 0.1%以下

Bは、必要に応じて含有させることができる。なお、添加する場合でも0%を越えて0.1%以下とする。Bは望ましくは0.01%を越えて0.1%以下である。

[0067] 本発明に係る第2実施形態の鑄造体を構成する耐熱合金は、上記成分を含み、残部Feであるが、Alの拡散を高め、 Al_2O_3 の被膜の生成を促進させるために、Feを25%以上含有することが好ましい。また、残部Feには、合金の溶製時に不可避免的に混入するP、Sその他の不純物は、この種の合金材に通常許容される範囲であれば存在しても構わない。

[0068] <鑄造体>

本発明に係る第2実施形態の鑄造製品を構成する鑄造体は、溶湯を溶製し、金型遠心力鑄造、静置鑄造等により上記組成に鑄造される。

鑄造体の形状は、直管、直管を屈曲してなる屈曲部分を有するU字管等を例示できる。なお、直管の場合、研磨加工等による表面処理が困難な内径、長さのものに特に好適であり、この種の鑄造体として、例えば、内径40mm以下及び／又は長さ3000mm以上の直管を例示できる。また、必要に応じて内面加工や内面ホーニング等の所謂仕上げ加工を施すこともできる。

[0069] 上記鑄造体には、製品使用時に高温雰囲気と接触することとなる対象部位に酸処理による表面処理を行ない、該部位の表面粗さを調整した上で、酸化雰囲気中での加熱処理を行なうようにしている。

[0070] <表面処理(酸処理)>

表面処理は、多価アルコール液を含む酸溶液による酸処理である。この酸処理による表面処理は、製品使用時に高温雰囲気と接触することとなる対象部位の全体に行なうことが望ましい。なお、直管やU字管について、研磨加工などにより仕上げ加工等が行なわれている部分については、研磨加工の届かない部分や、U字管の屈曲部分とその近傍のみに酸処理を施すこともできる。

[0071] 酸処理は、対象部位の表面粗さ(Ra)が0.05~2.5 μm となるように実施することができる。より望ましくは、表面粗さ(Ra)は0.5~1.0 μm とする。これにより、Cr酸化物スケールの生成を抑えることができ、続く熱処理によりより好適に Al_2O_3 を含むアルミナバリア層を形成することができる。

[0072] 酸処理は、多価アルコール液を含む酸溶液に対象部位を所定時間浸漬したり、多価アルコール液を含む酸溶液に対象部位に塗布することで行なうことができる。なお、酸処理の後、対象部位に付着している腐食液は水洗い等により洗浄することが望ましい。

[0073] 酸溶液として、グリセリジア液(硝酸：塩酸：グリセロール＝１：３：１)、グリコール液(硝酸：塩酸：エチレングリコール＝１：３：１)を例示できる。後述する実施例にて示すとおり、王水(硝酸：塩酸＝１：３)のような強酸のみによる酸処理では、表面層が粗くなり、 Al_2O_3 は形成され難い。

[0074] 多価アルコール液として、グリセロールやグリコール等の多価のアルコールを例示できる。酸処理をする際に、強酸のみでは酸化力が強く、対象部位の表面が腐食されすぎて逆に表面粗さが粗くなってしまう。このため、多価アルコール液を酸溶液に添加している。多価アルコール液を添加することで、酸溶液による対象部位の酸化や腐食の度合いを制御、抑制でき、表面粗さを調整できる。１価アルコールに比して、多価アルコール液を用いることで、酸化力を抑制でき、表面粗さの調整をより容易とすることができる。

[0075] <熱処理>

上記酸処理が施された鑄造体に、第１実施形態の<熱処理>の項に記載したのと同じ条件の熱処理を行なう。

[0076] <鑄造製品>

上記のように、酸処理の後に熱処理を順に行なうことで、対象部位の全体にアルミナバリア層が安定して形成された鑄造製品を得ることができる。

[0077] <アルミナバリア層>

本発明に係る第２実施形態では、上述のように、鑄造体を、製品使用時に高温雰囲気と接触することとなる部位に酸処理による表面処理を行ない、該部位の表面粗さを調整し、その後に、前記部位を酸化性雰囲気中で加熱処理することにより、鑄造製品の前記表面にアルミナバリア層として連続して Al_2O_3 が形成されるようにする。これにより、鑄造体の対象部位の表面全体にアルミナバリア層を形成することができる。

[0078] 鑄造体に形成されるアルミナバリア層の厚さは、バリア機能を効果的に発揮するために、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下に形成され、平均 $1\mu\text{m}$ 程度となることが好適である。より望ましくは、アルミナバリア層の厚さは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下である。

[0079] 上記Cr-Ni-Al系耐熱合金の組成を有する鑄造体は、小径及び／又は長尺であり研磨加工等により表面処理を施すことができない部位を有する直管は、酸化性雰囲気下で加熱処理を行なうと、表面処理のできなかった部位は表面粗さが大きく、アルミナバリア層が形成されない。このため、これら箇所から酸化や浸炭等の影響を受ける。

[0080] また、直管を屈曲してなるU字管については、直管に表面処理、熱処理を施してアルミナバリア層を形成した後、曲げ加工を施すと、屈曲部分に生じる歪み等に起因して、直管の表面、特に屈曲部分の腹側に形成されていたバリア層が剥離してしまうことがある。

[0081] さらに、鑄造体の表面に Cr_2O_3 を主体とするCr酸化物スケールが分散して形成されて、前述したように剥離し易く、剥離する際にその下にあるアルミナバリア層と一緒に剥がれることもある。

[0082] そこで、本発明に係る第2実施形態では、上述のとおり、酸処理により鑄造体の対象となる部位に表面処理を施して表面粗さを調整することにより、対象部位の全体にアルミナバリア層を安定して形成することができる。

[0083] なお、本発明に係る第2実施形態の鑄造製品では、製品の表面をSEM／EDXで調べたとき、アルミナバリア層の上に点在するCr酸化物スケールが製品表面の20面積%未満となるようにし、アルミナバリア層が80面積%以上を占めるようにすることが好適である。

[0084] また、直管を酸処理の前に屈曲加工し、その後、上記多価アルコール液を含む酸処理を施すことで、アルミナバリア層は屈曲部分の50%以上を被覆し、厚みが $0.05\mu\text{m}$ 以上となるようにすることが望ましい。

[0085] 第3実施形態

本発明に係る第3実施形態は、Cr15%以上Ni20%以上を含有し、

Al を 2 ～ 4 % 含有する耐熱合金の第 1 鑄造体と第 2 鑄造体を溶接し、接合された第 1 鑄造体と第 2 鑄造体の溶接部に表面処理を施し、その後、溶接部に熱処理を施すことにより、溶接部が Al_2O_3 を含む所謂「アルミナバリア層」で形成された鑄造製品を得るものである。

[0086] 鑄造製品に含まれる成分が及ぼす影響については、第 1 実施形態の＜成分限定理由の説明＞の項に記載されている。

第 3 実施形態の鑄造製品に含まれる成分の含有量は、第 2 実施形態における含有量と同じとする。

[0087] ＜鑄造体＞

本発明に係る第 3 実施形態の鑄造製品を構成する第 1 鑄造体及び第 2 鑄造体は、溶湯を溶製し、遠心力鑄造、静置鑄造等により上記組成に鑄造される。

得られた第 1 鑄造体及び第 2 鑄造体は、溶接接合を行なうことで目的とする用途に応じた形状とすることができる。

なお、溶接を行なう前に、必要に応じて開先加工等を施すこともできる。

また、本発明に係る第 3 実施形態において溶接方法や溶接時に用いられる溶接棒の組成は制約されるものではなく、本発明の鑄造体を溶接可能な方法として、TIG 溶接、アーク溶接等が例示できる。

[0088] 溶接により接合された鑄造体には、事前の表面処理の有無に関らず、その接合部分に熱影響部と溶金部を含む溶接部が形成される。この熱影響部には、残留応力や歪みが生じており、熱影響部の歪み線を伝って Cr が移動し、Cr 酸化物が優先されて出来易く、 Al_2O_3 が出来難い。

[0089] このような溶接部には、後工程にて熱処理を施したとしても、アルミナバリア層を構成する Al_2O_3 を十分に形成することはできない。

[0090] そこで、本発明に係る第 3 実施形態では、鑄造体どうしを溶接した後、製品使用時に高温雰囲気と接触することとなる対象部位に表面処理を行ない、該部位の表面粗さを調整した上で、酸化雰囲気中での加熱処理を行なうようにしている。

[0091] ＜表面処理＞

表面処理は、研磨処理を例示することができる。この表面処理は、製品使用時に高温雰囲気と接触することとなる対象部位の全体に行なうことが望ましい。ただし、対象部位全体を同時に行なう必要はなく、溶接部以外は予め表面処理等を行なって表面粗さを調整し、溶接部のみ又は溶接部とその近傍のみに表面処理を施してもよい。

[0092] 表面処理は、対象部位の表面粗さ(Ra)が0.05～2.5 μ mとなるように実施することができる。より望ましくは、表面粗さ(Ra)は0.5～1.0 μ mとする。表面粗さ(Ra)の影響については、第1実施形態の＜表面処理＞の項に記載されている。

[0093] 表面処理を研磨処理により行なう場合、番手12～220にてペーパー研磨を行なった後、さらに番手240～1200にて仕上げ研磨することが望ましい。

[0094] 酸処理の場合、対象部位を腐食液に所定時間浸漬することや、腐食液を塗布することで表面処理を行なうことができる。酸処理に用いられる酸には、酸以外にもアルコールを含んでいてもよい。なお、酸処理の後、対象部位に付着している腐食液は水洗い等により洗浄することが望ましい。

[0095] ＜熱処理＞

溶接により接合された鑄造体に表面処理を施した後、第1実施形態の＜熱処理＞の項に記載したのと同じ条件の熱処理を行なう。

[0096] ＜鑄造製品＞

上記のように、溶接部に対して、溶接、表面処理及び熱処理を順に行なうことで、溶接により生ずる鑄造体の熱影響部と溶金部を含む溶接部にアルミナバリア層が安定して形成された鑄造製品を得ることができる。

[0097] ＜アルミナバリア層＞

本発明に係る第3実施形態では、上述のように、鑄造体を、目的とする用途の鑄造体どうしを溶接した後、製品使用時に高温雰囲気と接触することとなる部位に表面処理を行ない、該部位の表面粗さを調整し、その後に、前記

部位を酸化性雰囲気中で加熱処理することにより、鑄造製品の溶接部を挟んで連続する前記表面に、アルミナバリア層として、連続して Al_2O_3 が形成されるようにする。これにより、鑄造体の表面にアルミナバリア層が形成されるだけでなく、溶接により鑄造体の突合せ面に生じる熱影響部を含む溶接部にもアルミナバリア層を形成することができる。

[0098] 鑄造体に形成されるアルミナバリア層の厚さは、バリア機能を効果的に発揮するために、 $0.05\mu m$ 以上 $3\mu m$ 以下に形成され、平均 $1\mu m$ 程度となることが好適である。より望ましくは、アルミナバリア層の厚さは、 $0.5\mu m$ 以上 $1.5\mu m$ 以下である。

[0099] 上記Cr-Ni-Al系耐熱合金の組成を有する鑄造体は、溶接を行なった後、表面処理することなく酸化性雰囲気下で加熱処理を行なうと、特に表面粗さの大きい溶接部にアルミナバリア層が形成されない。このため、溶接部から酸化や浸炭等の影響を受ける。

また、鑄造体の最表面に Cr_2C_3 を主体とするCr酸化物スケールが分散して形成されて、前述したように剥離し易く、剥離する際にその下にあるアルミナバリア層と一緒に剥がれることもある。

[0100] そこで、本発明に係る第3実施形態では、上述のとおり、鑄造体どうしを溶接した後に、熱処理によるアルミナバリア層形成前の鑄造製品の表面処理によって表面粗さを調整することにより、溶接により生ずる鑄造体の熱影響部を含む溶接部にアルミナバリア層を安定して形成することができる。

[0101] なお、本発明に係る第3実施形態の鑄造製品では、製品の表面をSEM/EDXで調べたとき、アルミナバリア層の上に点在するCr酸化物スケールが製品表面の20面積%未満となるようにし、アルミナバリア層が80面積%以上を占めるようにすることが好適である。

実施例 1

[0102] 高周波誘導溶解炉の大気溶解により溶湯を溶製し、遠心力鑄造により、下記表1に掲げる合金化学組成の供試管(外径59mm、肉厚8mm、長さ3000mm)を鑄造した。供試No. 11~23は発明例、供試No. 101~

105は比較例である。

より具体的には、比較例は、供試No. 101～104が本発明の合金化学組成に対してLaよりもCeを多く含む比較例、供試No. 105がLaとCeの合計量に対して、Laの含有量が80%未満の比較例である。

[0103] [表1]

	No.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Ce	La	W	Mo	Ti	Nb	B
発明例	11	0.43	0.39	0.8	23.1	32.0	3.0		0.15	1.56		0.12		
発明例	12	0.41	0.26	0.4	23.8	34.4	3.1		0.11	0.95			1.3	
発明例	13	0.35	0.33	0.6	24.1	34.7	3.5		0.01		0.89			
発明例	14	0.43	0.51	0.4	24.9	34.3	3.8		0.04	1.1		0.11		
発明例	15	0.46	0.47	0.9	24.8	35.1	2.7		0.20	1.18				
発明例	16	0.46	0.41	0.5	23.5	34.6	3.9		0.07	0.9				0.06
発明例	17	0.33	0.12	0.17	25.0	33.4	3.9	0.02	0.09	0.83		0.12		
発明例	18	0.34	0.46	0.16	24.7	32.9	3.5	0.03	0.12	2.8		0.19		
発明例	19	0.46	0.49	0.9	24.3	43.6	2.1		0.16		1.5	0.12		
発明例	20	0.43	0.62	1.1	22.1	29.3	3.4	0.05	0.31	0.6	0.5			
発明例	21	0.38	0.38	0.5	26.3	36.7	2.0		0.33	1.6		0.29		
発明例	22	0.31	0.49	0.32	24.5	40.1	2.7	0.01	0.24	2.1		0.5	0.8	
発明例	23	0.41	0.33	0.7	23.8	31.5	2.6	0.05	0.21		2.8			0.04
比較例	101	0.37	0.42	0.7	24.4	33.2	2.8	0.12	0.05	2.82		0.12		
比較例	102	0.45	0.56	0.6	23.8	29.7	3.8	0.12	0.03	1.5		0.21		
比較例	103	0.45	1.43	1.3	22.9	34.7	2.4	0.19	0.05	3.15		0.23		
比較例	104	0.46	0.54	0.28	23.9	29.7	3.7	0.11	0.02	1.51		0.2		
比較例	105	0.41	0.23	0.9	26.4	38.4	3.0	0.07	0.18	0.9	1.34			

[0104] <表面処理>

これら供試管に対し、管内面に粗加工であるスカイピング加工と、ペーパー研磨による表面処理を行ない、表面粗さ(Ra)が1.0μmとなるように調整した。

[0105] <熱処理>

表面処理の後、すべての供試管について、大気中(酸素約21%)、1000℃、10時間の加熱を施し、加熱後、炉冷する処理を行なった。

[0106] <高温延性試験>

供試管から引張試験片をJIS Z 2201に準拠して作製し、延性試験を行なった。具体的には、試験片は、平行部径10mm、平行部長さ50mmを加工し、JIS G 0567の金属材料引張試験方法に従って延性試験を行なった。なお、試験は1100℃で行なった。

[0107] 上記各試験の結果を表 2 に示す。

[0108] [表2]

	No.	試験温度 (°C)	引張強さ (Mpa)	伸び (%)
発明例	11	1100	59.1	30.0
発明例	12	1100	60.2	23.1
発明例	13	1100	52.4	35.6
発明例	14	1100	58.7	40.1
発明例	15	1100	57.7	34.0
発明例	16	1100	58.0	32.5
発明例	17	1100	49.8	37.4
発明例	18	1100	51.2	30.2
発明例	19	1100	57.0	36.8
発明例	20	1100	55.0	27.8
発明例	21	1100	56.4	23.7
発明例	22	1100	51.2	24.2
発明例	23	1100	53.2	21.3
比較例	101	1100	52.1	3.3
比較例	102	1100	53.4	3.3
比較例	103	1100	29.7	1.0
比較例	104	1100	56.0	4.2
比較例	105	1100	53.8	4.1

[0109] <試験結果の考察>

引張強さについて、表 2 を参照すると、発明例である供試 No. 11～No. 23 は、比較例である供試 No. 101～No. 105 とほぼ同等であることがわかる。

[0110] 伸び(高温引張延性)については、発明例は、比較例の約 10 倍となっている。

発明例である供試 No. 11～No. 23 が伸び(高温引張延性)にすぐれるのは、希土類元素中の La の含有量を 80%以上としたことにより、高温引張延性にすぐれる Ni_2La 、 Ni_3La などの Ni-La 系化合物の生成量を高めることができたためである。

一方、比較例である供試 101～105 が伸び(高温引張延性)で劣るのは、希土類元素中の Ce の含有量が高い、即ち La の含有量が 80%未満である結果、 Ni_2Ce や Ni_3Ce などの Ni-Ce 系化合物の生成量が多く、これらが高温脆性の原因となったためである。

- [0111] 発明例について、希土類元素として、L aを0.12%、C eを0.03%とした供試N o. 18については、他の発明例と同等の伸び(高温引張延性)を示している。これは、C eを0.1%以下としたことにより、N i-C e系化合物の生成量を抑えることができたためである。
- [0112] なお、発明例、比較例共に、アルミナバリア層の被膜厚さ及び面積率はどれも良好であり、発明例について、供試片にN iメッキを施して、ステンレス鋼シートで覆い、さらにその上から樹脂被覆を施し、断面S E M分析を行なったところ、どれも0.05 μ m以上3 μ m以下の好適なアルミナバリア層が形成されていたことが判った。
- [0113] 上記実施例に示されるように、本発明の鑄造製品は、鑄造体の表面全体に均一なアルミナバリア層を形成でき、外部雰囲気からの酸素、炭素、窒素等の侵入は効果的に防止されることは勿論、すぐれた高温引張延性を具備している。
- [0114] なお、上記実施例は、遠心力鑄造により供試管を作製したが、静置鑄造であっても同様の結果を得ることができる。

実施例 2

- [0115] 高周波誘導溶解炉の大気溶解により溶湯を溶製し、金型遠心力鑄造により、質量%にてC : 0.4%、S i : 1.3%、M n : 1.1%、C r : 24.3%、N i : 34.7%、A l : 3.36%、希土類元素 : 0.25%、W : 2.9%、T i : 0.12%、残部F e及び不可避免的不純物である供試管(外径59mm、肉厚8mm、長さ3000mm)を鑄造した。供試N o. 201~209は発明例、供試N o. 311~312は参考例、供試N o. 421は比較例である。
- [0116] すべての供試管について、内面にスカイピング加工を行ない、表面粗さ(R a)が0.6 μ mとなるように調整した。
- [0117] <酸処理>
- 表3に示すように、発明例である供試N o. 201~N o. 209は、多価アルコール液を含む酸溶液に3分又は10分間浸漬した。

参考例である供試N o. 3 1 1 及びN o. 3 1 2 は、多価アルコール液を含まない酸溶液に同様の要領で浸漬した。

酸処理を施した上記発明例及び参考例は、酸処理後に水洗いを行なった。

なお、比較例である供試N o. 4 2 1 には酸処理は行なわなかった。

[0118] [表3]

供試 No.		酸溶液	混合比 (体積%)			浸漬時間	表面粗さ Ra (μm)	皮膜厚さ (μm)	アルミナ皮膜 面積率 (%)
			硝酸	塩酸	多価アルコール				
201	発明例	グリセリン液	22.5	67.5	10	3分	0.74	0.1	75
202	発明例		22.5	67.5	10	10分	0.72	0.4	78.3
203	発明例		20	60	20	3分	0.56	0.7	91.7
204	発明例		20	60	20	10分	0.57	0.9	86.2
205	発明例		15	45	40	3分	0.45	0.6	93.2
206	発明例		15	45	40	10分	0.42	0.6	89.7
207	発明例		10	30	60	3分	0.52	0.5	72.4
208	発明例	グリコール液	20	60	20	3分	0.53	0.8	90.2
209	発明例		20	60	20	10分	0.51	0.9	84.7
311	参考例	王水	75	25	0	3分	1.07	N	N
312	参考例		75	25	0	10分	1.12	N	N
421	比較例	酸処理せず	0	0	0	0分	0.6	0.7	63.1

[0119] <表面粗さ(Ra)>

上記各供試管から、幅20mm×長さ30mmの供試片を切り出し、各供試片の内面の表面粗さ(Ra)を測定した。また、供試N o. 2 0 1 ~ N o. 2 0 7、N o. 3 1 1、N o. 3 1 2 及びN o. 4 2 1 について、供試片の内面の表面写真を撮影した。

表面粗さ(Ra)の測定結果を表3に、また、供試片の表面写真を図1乃至図10に示す。

[0120] 表3を参照すると、発明例である供試N o. 2 0 1 ~ N o. 2 0 9 は、酸処理を行なうことで、表面粗さ(Ra)が0.42~0.74 μmの範囲で調整されていることがわかる。また、表面写真の図1乃至図7を参照すると、何れの供試片も表面に光沢があり、スカイピング加工による引っ掻き傷も多価アルコール液を含む酸溶液による酸処理により平滑化されていることがわかる。

[0121] 供試N o. 2 0 1 及びN o. 2 0 2 は、酸処理を行っていない比較例の供試N o. 4 2 1 に比して、表面粗さ(Ra)が大きくなっている。しかしな

がら、供試N o. 201及びN o. 202の表面写真(図1及び図2)と、比較例である供試N o. 421の表面写真(図10)を比較すると、供試N o. 421は、スカイピング加工による引っ掻き傷が縦方向に多数付いているのに対し、供試N o. 201及びN o. 202は、これらの引っ掻き傷がほとんどなくなっていることがわかる。

[0122] また、多価アルコール液を含まない酸溶液(王水)に浸漬した参考例である供試N o. 311及びN o. 312は、 $1.0\mu\text{m}$ を越える表面粗さ(Ra)であり、その表面写真である図8及び図9を参照すると、表面に光沢がないことがわかる。これは、強酸のみの処理により、表面が腐食により浸食されすぎて、逆に凹凸が生じてしまったためである。

[0123] 上記より、多価アルコール液を含む酸処理により、表面粗さ(Ra)が適度に調整され、引っ掻き傷のない供試管が得られたことがわかる。

[0124] <熱処理>

上記表面処理を施した供試管に対し、大気中(酸素約21%)で 1050°C 、10時間の加熱を施し、加熱後、炉冷する処理を行なった。

[0125] <表面測定>

前記熱処理を行なった後の各供試片について、形成されたアルミナバリア層の層厚(μm)と試験片表面の Al_2O_3 皮膜の面積率(%)を測定した。その測定結果を前述の表3に記載している。

[0126] アルミナバリア層の層厚の測定は、SEM(走査型電子顕微鏡)により行なった。なお、アルミナバリア層が生成されなかったもの、アルミナバリア層の一部に厚さ $0.5\mu\text{m}$ 未満(厚さゼロを含む)の箇所が断続的に存在するものは、表3中、N(N o.)の文字を付している。

[0127] また、試験片表面の Al_2O_3 皮膜の面積率は、SEM/EDX測定試験機を用い、試験片表面の $1.35\text{mm}\times 1\text{mm}$ の領域について、Alの分布状況を面分析によって測定し、その分布量を面積率に換算した。

[0128] さらに、熱処理を施した供試N o. 201～N o. 207、N o. 311、N o. 312及びN o. 421について、供試片の内面の表面写真撮影及

び断面SEM分析を行なった。なお、断面SEM分析に際し、供試片にNiメッキを施して、ステンレス鋼シートで覆い、さらにその上から樹脂被覆を施した。

供試No. 201～No. 207の表面写真を図11～図17、断面SEM写真を図21～図27、供試No. 311、No. 312及びNo. 421の表面写真を図18～図20、断面SEM写真を図28～30に夫々示している。

[0129] 表3を参照すると、発明例である供試No. 201～No. 209は、何れも皮膜厚さが0.1～0.9 μ mであり、好適なアルミナバリア層が形成されていることがわかる。また、図11乃至図17、図21～図27を参照しても、表面全体に均一なアルミナバリア層が形成されていることがわかる。これは、多価アルコール液を含む酸溶液により、表面粗さ(Ra)が調整され、スカイピング加工による引っ掻き傷等も平滑となったためである。

[0130] 発明例どうしを比較すると、多価アルコール液が10%である供試No. 201及びNo. 202、多価アルコール液が60%である供試No. 207は、皮膜の面積率が80%未満であり、他の発明例に比して若干劣っている。

[0131] 多価アルコール液が10%である供試No. 201及びNo. 202の皮膜の面積率が低いのは、酸溶液が多くなった結果、多価アルコール液による酸化力の調整を十分行なうことができず、腐食により凹凸が形成されて表面粗さ(Ra)が他の発明例よりも大きくなったためであると考えられる。

[0132] また、多価アルコール液が60%である供試No. 207の皮膜の面積率が低いのは、多価アルコール液が多くなった結果、酸溶液の酸化力が低下し、腐食による十分な表面粗さ(Ra)の調整ができなかったためと考えられる。

[0133] 上記より、酸溶液に含まれる多価アルコール液は、10%を越えて40%以下とすることが好適であることがわかる。

[0134] 一方、参考例である供試No. 311及びNo. 312は、表3、図18

及び図 19 を参照すると、皮膜の形成が殆んど認められないことがわかる。これは、図 28 及び図 29 に示すように、強酸のみによって酸処理を行なった結果、基材の表面が粗くなり、アルミナバリア層の形成が阻害されたためである。

[0135] また、比較例である供試 No. 421 については、表 3、図 20 及び図 30 に示すように、表面粗さ (Ra) は好適であり、皮膜は形成されるが、その形成された皮膜は連続していないことがわかる。これは、スカイピング加工により生じた引っ掻き傷により、アルミナバリア層の形成が阻害されたためである。

[0136] 上記実施例に示されるように、本発明の鑄造製品は、高い延性を具備しつつ、鑄造体の表面に均一なアルミナバリア層が生成されるから、加熱と冷却の繰り返しサイクルを受けても剥離し難く、また、アルミナバリア層は緻密であることから、高温雰囲気下での使用において、すぐれた繰返し耐酸化性を発揮すると共に、外部雰囲気からの酸素、炭素、窒素等の侵入は効果的に防止され、高温におけるすぐれた繰返し耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性等を長期にわたって維持することができる。

[0137] 本発明は、長尺の鑄造製品や、曲げ加工等を施した鑄造製品などのように、ホーニング加工等を実施できない鑄造製品に対しても適用でき、これにより、好適なアルミナバリア層を形成できる。

実施例 3

[0138] 高周波誘導溶解炉の大気溶解により溶湯を溶製し、金型遠心力鑄造により、下記表 4 に掲げる合金化学組成の管体 (外径 59 mm、肉厚 8 mm、長さ 3000 mm) を夫々 2 本ずつ鑄造し、管体の一辺に開先加工を施して、対となる同じ組成の管体どうしを突合せ溶接により接合した。

なお、表 4 中、「REM」は希土類元素を表わす。

[0139] 得られた供試管は、供試管 No. 501 ~ No. 508 が本発明の実施例、供試管 No. 611 ~ No. 613 が比較例である。より具体的には、比較例は、供試管 No. 611 が本発明の合金化学組成に対して Al を多く含

む比較例、供試管 N o. 6 1 2 は本発明の合金化学組成に対して N i を多く含む比較例、供試管 N o. 6 1 3 は合金化学組成が本発明に含まれるが、溶接部に表面処理を施していない比較例である。

[0140] [表4]

供試 No.	合金化学組成（残部Fe及び不可避免純物）（質量%）													表面粗さ (Ra)
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	REM	W	Mo	Ti	Zr	Nb	B	
501	0.4	1.5	1.2	25.2	35.0	3.1	0.22	3.0		0.09	0.11			0.9
502	0.26	1.4	1.2	23.8	44.4	3.5	0.13		2.1			1.6		0.07
503	0.41	1.5	1.1	23.9	33.4	2.9	0.19		2.9	0.12				2.40
504	0.48	1.4	0.2	23.5	34.6	3.0	0.17	1.54		0.12				0.68
505	0.45	1.3	1.2	25.4	34.8	2.7	0.23	2.7						0.11
506	0.44	1.2	1.2	17.5	69	3.4	0.33	3.5					0.05	0.13
507	0.34	0.7	1.2	25.0	45.4	2.8	0.10		1.5			2		2.9
508	0.38	0.5	0.2	23.9	33.9	3.3	0.23	2.7		0.09				0.03
611	0.37	1.3	1	24.4	33.9	5.6	0.3	3.1						0.11
612	0.40	1.3	0.9	25.4	12.1	3.0	0.29	2.9						0.12
613	0.40	0.4	0.2	23.8	32.5	3.1	0.17	2.4						6.2

[0141] <表面処理>

これら供試管に対し、管内面側の溶接部を中心として幅方向に約 2 0 m m ～ 4 0 m m の範囲に粗加工であるスカイピングを行なった。

さらに、供試管 N o. 5 0 1 ～ N o. 5 0 8、N o. 6 1 1 及び N o. 6 1 2 (即ち、供試管 N o. 6 1 3 以外)については、ペーパー研磨による表面処理を行なった。

各供試管の溶接部における表面粗さ (R a) を表 4 に示している。

[0142] <熱処理前の目視観察>

発明例である供試管 N o. 5 0 4 と、比較例である供試管 N o. 6 1 3 について、供試管を軸方向に切断した写真を夫々図 3 1 及び図 3 2 に示す。

図 3 1 と図 3 2 を比較すると、本発明例である供試 N o. 5 0 4 は、溶接部に光沢があり、面処理により溶接部の凹凸が低減していることがわかる。

[0143] <熱処理>

表面処理の後、すべての供試管について、大気中(酸素約 2 1 %)、1 0 0 0 °C、1 0 時間の加熱を施し、加熱後、炉冷する処理を行なった。

[0144] <表面測定>

前記処理を行なった後の各試験管について、溶接部を含む幅 2 0 m m × 長

さ 3 0 m m の供試片を切り出し、供試片の内側の溶接部に形成されたアルミナバリア層の皮膜厚さ(μm)と Al_2O_3 の面積率(%)を測定した。その測定方法を以下に示し、また、これらの測定結果を表 5 中に「皮膜厚さ」、「面積率」として記載している。

[0145] <皮膜厚さの測定>

供試片の溶接部表面に対するアルミナバリア層の層厚の測定は、SEM(走査型電子顕微鏡)により行なった。なお、アルミナバリア層が生成されなかったもの、アルミナバリア層の一部に厚さ 0. 0 5 μm 未満(厚さゼロを含む)の箇所が断続的に存在するものは、表 5 中、N(N o)の文字を付している。

[0146] <皮膜の面積率測定>

供試片の溶接部表面に対する Al_2O_3 の面積率は、SEM/EDX(走査型分析電子顕微鏡)測定試験機を用いた。測定は、供試片の溶接部表面の 1. 3 5 m m $\times$ 1 m m の領域について実施し、Al の分布状況を面分析して、その分布量を面積率に換算した。

[0147] <延性試験>

供試管から引張試験片を J I S Z 2 2 0 1 に準拠して試験片を作製し、延性試験を行なった。

具体的には、試験片は、溶接部を含む平行部径 1 0 m m、平行部長さ 5 0 m m を加工し、J I S Z 2 2 4 1 の金属材料引張試験方法に従って延性試験を行なった。なお、試験は室温で行なったが、その理由は、高温で行なうよりも差が明確に現れるためである。

[0148] 上記各試験の結果を表 5 に示す。なお、表 5 中、「—」の表示は、測定又は試験を行わなかったことを示す。

[0149]

[表5]

供試 No.	皮膜厚さ (μm)	面積率 (%)	引張延性 (%)
501	0.07	94.6	9.5
502	0.8	86.6	25.4
503	1.8	82.5	12.5
504	0.6	99.5	10.5
505	1	88.3	12.2
506	0.9	96.2	18.2
507	0.8	76.3	—
508	1.1	71.8	—
611	1.7	98.0	0.4
612	N	62.4	11.4
613	N	53.1	—

[0150] <試験結果の考察>

表5を参照すると、発明例である供試管No. 501～No. 508は、比較例である供試管No. 611～No. 613に比して、アルミナバリア層の皮膜厚さ及び面積率は何れも良好であることが判る。

[0151] 発明例について考察すると、皮膜厚さは、何れも0.05 μm 以上3 μm 以下の好適な範囲に入っていることが判る。また、引張延性も十分であることが判る。

発明例どうしを比較したときに、供試管No. 507及びNo. 508は、皮膜厚さ及び面積率の点で他の発明例に比べて劣るが、これは、供試管No. 507の表面処理による表面粗さが粗く、供試管No. 508の表面処理における表面粗さが細かすぎるためである。従って、溶接部のアルミナバリア層が80面積%以上となるには、溶接部に施す表面処理は、表面粗さ(Ra)を0.05～2.5 μm とすることが好適であることが判る。

[0152] 一方、比較例については、供試管No. 611は、好適なアルミナバリア層が形成されているが、引張延性の点で劣る。これは、合金化学組成中のAlの含有量が4%を越えているためである。従って、Alの含有量は4%以下が好適であることが判る。

[0153] また、供試管No. 612及びNo. 613は、十分なアルミナバリア層が形成されていない。供試管No. 612は、合金化学組成中のNiの含有

量が18%よりも低いためであり、その結果、Feの含有量が相対的に多くなり、鑄造体の表面にCr-Fe-Mn酸化物が生成され易くなって、アルミナバリア層の生成が阻害されたためである。供試No. 613は、合金化学組成は本発明の範囲に含まれるが、表面処理を行わなかった結果、表面粗さが粗く、アルミナバリア層の生成が阻害されたためである。

[0154] 上記より、発明例である供試管は、比較例である供試管に比して、好適なアルミナバリア層が形成されていることがわかる。

[0155] <断面分析>

また、本発明の実施例である供試管No. 504と、比較例である供試管No. 613から得られた供試片について、溶接部に対して垂直な断面写真を撮影すると共に、断面SEM分析を行なった。断面SEM分析に際し、供試片にNiメッキを施して、ステンレス鋼シートで覆い、さらにその上から樹脂被覆を施した。

得られた発明例と比較例の断面写真を夫々図33及び図34に、発明例と比較例の断面SEM分析による拡大写真を夫々図35及び図36に示す。

図を参照すると、発明例は、皮膜厚さ0.5 μ mのアルミナバリア層が基材の表面に均一に形成されていることがわかる。一方、比較例は、表面の凹凸が大きく、アルミナバリア層が上手く形成されていないことが判る。

これら断面写真からも本発明の優位性が理解されるであろう。

[0156] 上記実施例に示されるように、本発明の鑄造体は、溶接部に表面処理を施した後、熱処理を行なったことで、溶接部を含めた鑄造体の表面全体に均一なアルミナバリア層を形成できるから、外部雰囲気からの酸素、炭素、窒素等の侵入は効果的に防止され、溶接部を含む鑄造体全体として、高温におけるすぐれた繰返し耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性等を長期にわたって維持することができる。

産業上の利用可能性

[0157] 本発明は、アルミナバリア層を有する鑄造製品及びその製造方法として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 鋳造体の表面に Al_2O_3 を含むアルミナバリア層が形成された鋳造製品であって、
- 鋳造体は、質量％にて、 $\text{C} : 0.3 \sim 0.7\%$ 、 $\text{Si} : 0.1 \sim 1.5\%$ 、 $\text{Mn} : 0.1 \sim 3\%$ 、 $\text{Cr} : 15 \sim 40\%$ 、 $\text{Ni} : 20 \sim 55\%$ 、 $\text{Al} : 2 \sim 4\%$ 、希土類元素： $0.005 \sim 0.4\%$ 、 $\text{W} : 0.5 \sim 5\%$ 及び／又は $\text{Mo} : 0.1 \sim 3\%$ を含有し、残部 25% 以上の Fe 、及び不可避免的不純物からなり、
- 前記希土類元素は、 80% 以上が La である、ことを特徴とするアルミナバリア層が形成された鋳造製品。
- [請求項2] 前記希土類元素は、 Ce を含んでいないことを特徴とする請求項1に記載の鋳造製品。
- [請求項3] 前記希土類元素は、 Ce 含有量が 0.1% 以下であることを特徴とする請求項1に記載の鋳造製品。
- [請求項4] さらに、 $\text{Ti} : 0.01 \sim 0.6\%$ 、 $\text{Zr} : 0.01 \sim 0.6\%$ 及び $\text{Nb} : 0.1 \sim 3.0\%$ からなる群より選択される少なくとも一種を含有する請求項1乃至請求項3の何れかに記載の鋳造製品。
- [請求項5] さらに、 $\text{B} : 0\%$ を越えて 0.1% 以下を含有する請求項1乃至請求項4の何れかに記載の鋳造製品。
- [請求項6] 前記アルミナバリア層は、厚さ $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ である請求項1乃至請求項5の何れかに記載の鋳造製品。
- [請求項7] 前記アルミナバリア層に被覆された鋳造体の表面粗さ (R_a) は、 $0.05 \sim 2.5 \mu\text{m}$ である請求項1乃至請求項6の何れかに記載の鋳造製品。
- [請求項8] 前記鋳造体は、遠心鋳造により製造される請求項1乃至請求項7の何れかに記載の鋳造製品。
- [請求項9] 高温雰囲気で使用されるアルミナバリア層を有する鋳造製品の製造方法であって、

質量%にて、Cr 15%以上Ni 20%以上を含有し、Alを2～4%含有する耐熱合金の鋳造体の表面に多価アルコール液を含む酸溶液による処理を施すステップ、

上記酸処理を施した鋳造体に熱処理を施すことで、表面に Al_2O_3 を含むアルミナバリア層を形成する熱処理ステップと、

を含んでいる表面にアルミナバリア層を有する鋳造製品の製造方法。

[請求項10] 上記酸処理は、硝酸、塩酸及びグリセロールを含むグリセリジア液またはグリコールを含むグリコール液により行なわれる請求項9に記載の鋳造製品の製造方法。

[請求項11] 上記グリセリジア液またはグリコール液に含まれる多価アルコール液が10%を越えて40%以下である請求項9に記載の鋳造製品の製造方法。

[請求項12] 鋳造体は屈曲部を有する管体であって、酸処理の前に、屈曲加工が施される請求項9乃至請求項11の何れかに記載の鋳造製品の製造方法。

[請求項13] 熱処理により、鋳造製品の表面に、厚み $0.05\mu m$ 以上の Al_2O_3 を含むアルミナバリア層が形成される請求項9乃至請求項12の何れかに記載の鋳造製品の製造方法。

[請求項14] 鋳造体は、質量%にて、C: 0.3～0.7%、Si: 0.1～1.5%以下、Mn: 0.1～3.0%未満、Cr: 15～40%、Ni: 20～55%、Al: 2～4%、希土類元素: 0.005～0.4%、並びに、W: 0.5～5%及び／又はMo: 0.1～3%を含有し、残部Fe及び不可避免的不純物からなる請求項9乃至請求項13の何れかに記載の鋳造製品の製造方法。

[請求項15] 鋳造体は、さらに、質量%にて、Ti: 0.01～0.6%、Zr: 0.01～0.6%及びNb: 0.1～3.0%の少なくとも一種を含有する請求項14に記載の鋳造製品の製造方法。

- [請求項16] 鋳造体は、さらに、質量％にて、B : 0.01%を越えて0.1%以下を含有する請求項14又は請求項15に記載の鋳造製品の製造方法。
- [請求項17] 請求項9乃至請求項16の何れかに記載の鋳造製品の製造方法により製造された鋳造製品であって、鋳造製品の表面に、厚み0.05 μ m以上の Al_2O_3 を含むアルミナバリア層が形成され、該アルミナバリア層の最表面の80面積%以上は Al_2O_3 である鋳造製品。
- [請求項18] 高温雰囲気で使用され、質量％にて、Cr 15%以上Ni 20%以上を含有し、Alを2~4%含有する耐熱合金の直管状の鋳造体からなる鋳造製品であって、
鋳造体は、内径40mm以下及び／又は長さ3000mm以上であり、内面の全体が Al_2O_3 を含むアルミナバリア層で被覆されていることを特徴とする鋳造製品。
- [請求項19] 高温雰囲気で使用され、質量％にて、Cr 15%以上Ni 20%以上を含有し、Alを2~4%含有する耐熱合金の直管状の鋳造体を屈曲してなる鋳造製品であって、
鋳造体は、直管部分だけでなく屈曲部分にも Al_2O_3 を含むアルミナバリア層で被覆されていることを特徴とする鋳造製品。
- [請求項20] アルミナバリア層は、屈曲部分の50%以上を被覆しており、厚み0.05 μ m以上である請求項19又は請求項20に記載の鋳造製品。
- [請求項21] 鋳造体は、質量％にて、C : 0.3~0.7%、Si : 0.1~1.5%以下、Mn : 0.1~3.0%未満、Cr : 15~40%、Ni : 20~55%、Al : 2~4%、希土類元素 : 0.005~0.4%、並びに、W : 0.5~5%及び／又はMo : 0.1~3%を含有し、残部Fe及び不可避免的不純物からなる請求項18乃至請求項20の何れかに記載の鋳造製品。
- [請求項22] 鋳造体は、さらに、質量％にて、Ti : 0.01~0.6%、Zr

: 0.01~0.6%及びNb: 0.1~3.0%の少なくとも一種を含有する請求項21に記載の鑄造製品。

[請求項23] 鑄造体は、さらに、質量%にて、B: 0.01%を越えて0.1%以下を含有する請求項21又は請求項22に記載の鑄造製品。

[請求項24] 高温雰囲気で使用される鑄造製品であって、質量%にて、Cr15%以上Ni20%以上を含有し、Alを2~4%含有する耐熱合金の第1鑄造体と第2鑄造体を溶接することにより得られる鑄造製品の製造方法であって、

第1鑄造体と第2鑄造体を溶接により接合するステップ、
接合された溶接部に表面処理を施すステップ、
表面処理を施した溶接部に熱処理を施すステップと、
を含んでいることを特徴とする鑄造製品の製造方法。

[請求項25] 表面処理は、研磨処理である請求項24に記載の鑄造製品の製造方法。

[請求項26] 表面処理は、酸処理である請求項24に記載の鑄造製品の製造方法。

[請求項27] 熱処理により、鑄造体の表面に、厚み0.05 μ m以上のAl₂O₃を含むアルミナバリア層が形成される請求項24乃至請求項26の何れかに記載の鑄造製品の製造方法。

[請求項28] 第1鑄造体及び第2鑄造体は、質量%にて、C: 0.3~0.7%、Si: 0.1~1.5%以下、Mn: 0.1~3.0%未満、Cr: 15~40%、Ni: 20~55%、Al: 2~4%、希土類元素: 0.005~0.4%、並びに、W: 0.5~5%及び／又はMo: 0.1~3%を含有し、残部Fe及び不可避免的不純物からなる請求項24乃至請求項27の何れかに記載の鑄造製品の製造方法。

[請求項29] 第1鑄造体及び第2鑄造体は、さらに、質量%にて、Ti: 0.01~0.6%、Zr: 0.01~0.6%及びNb: 0.1~3.0%の少なくとも一種を含有する請求項28に記載の鑄造製品の製造方

法。

[請求項30] 第1 鑄造製体及び第2 鑄造体は、さらに、質量%にて、B : 0. 0 1 %を越えて0. 1 %以下を含有する請求項2 8 又は請求項2 9 に記載の鑄造製品の製造方法。

[請求項31] 第1 鑄造体と第2 鑄造体は、夫々管体であって、接合は、突合せ溶接により行なわれる請求項2 4 乃至請求項3 0 の何れかに記載の鑄造製品の製造方法。

[請求項32] 請求項2 4 乃至請求項3 1 の何れかに記載の鑄造製品の製造方法により製造された鑄造製品であって、鑄造製品の表面に、厚み0. 0 5 μm 以上の Al_2O_3 を含むアルミナバリア層が形成される鑄造製品。

[請求項33] 高温雰囲気で使用され、質量%にて、Cr 1 5 %以上Ni 2 0 %以上を含有し、Al を2 ~ 4 %含有する耐熱合金の第1 鑄造体と第2 鑄造体を溶接してなる鑄造製品であって、

第1 鑄造体と第2 鑄造体の溶接部は、 Al_2O_3 を含むアルミナバリア層で被覆されていることを特徴とする鑄造製品。

[請求項34] アルミナバリア層は、第1 鑄造体、溶接部及び第2 鑄造体で連続的に繋がっている請求項3 3 に記載の鑄造製品。

[請求項35] アルミナバリア層は、溶接部の5 0 %以上を被覆しており、厚み0. 0 5 μm 以上である請求項3 3 又は請求項3 4 に記載の鑄造製品。

[請求項36] 第1 鑄造体と第2 鑄造体は、質量%にて、C : 0. 3 ~ 0. 7 %、Si : 0. 1 ~ 1. 5 %以下、Mn : 0. 1 ~ 3. 0 %未満、Cr : 1 5 ~ 4 0 %、Ni : 2 0 ~ 5 5 %、Al : 2 ~ 4 %、希土類元素 : 0. 0 0 5 ~ 0. 4 %、並びに、W : 0. 5 ~ 5 %及び／又はMo : 0. 1 ~ 3 %を含有し、残部Fe 及び不可避免的不純物からなる請求項3 3 乃至請求項3 5 の何れかに記載の鑄造製品。

[請求項37] 第1 鑄造体と第2 鑄造体は、さらに、質量%にて、Ti : 0. 0 1 ~ 0. 6 %、Zr : 0. 0 1 ~ 0. 6 %及びNb : 0. 1 ~ 3. 0 %

の少なくとも一種を含有する請求項 36 に記載の鑄造製品。

[請求項38] 第 1 鑄造体と第 2 鑄造体は、さらに、質量%にて、B : 0.01% を越えて 0.1% 以下を含有する請求項 36 又は請求項 37 に記載の鑄造製品。