

(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
2015年10月1日(01.10.2015)



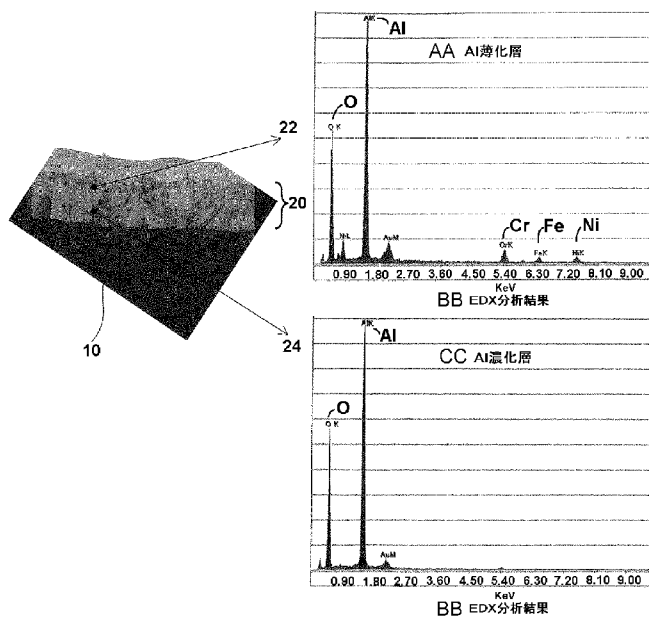
(10) 国際公開番号
WO 2015/145896 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 8/14 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01) C21D 6/00 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083417
- (22) 国際出願日: 2014年12月17日(17.12.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-067836 2014年3月28日(28.03.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クボタ (KUBOTA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5568601 大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目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). 浦丸 慎一 (URAMARU Shinichi); 〒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: 丸山 敏之, 外(MARUYAMA Toshiyuki et al.); 〒5400026 大阪府大阪市中央区内本町2丁目1番13号 住友生命・大西ビル10階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: CASTING PRODUCT HAVING ALUMINA BARRIER LAYER

(54) 発明の名称: アルミナバリア層を有する鑄造製品



AA Al-enriched layer
BB Results of EDX analysis
CC Al-reduced layer

(57) Abstract: The present invention provides a casting product which has an alumina barrier layer having further improved stability, and can exhibit superior oxidation resistance, carburization resistance, nitridation resistance, corrosion resistance and the like when used under high-temperature atmospheres. The casting product according to the present invention is one having an alumina barrier layer which is formed on the surface of a base and contains an aluminum oxide, wherein the aluminum oxide is represented by the formula: $(Al_{1-x})M_xO_3$ wherein M represents at least one element selected from Cr, Ni, Si and Fe and $0 < x < 0.5$. The casting product according to the present invention is also one having an alumina barrier layer which is formed on the surface of a base and contains an aluminum oxide, wherein the aluminum oxide contains at least one element selected from Cr, Ni, Si and Fe which is dissolved in the form of a solid solution, and wherein the content ratio, in at. %, of at least one element selected from Cr, Ni, Si and Fe which is dissolved together with Al in the form of a solid solution satisfies the formula: $Al/(Cr+Ni+Si+Fe) \geq 2.0$.

(57) 要約:

[続葉有]



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、アルミナバリア層の安定性をさらに高め、高温雰囲気下での使用において、さらにすぐれた耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性等を発揮できる鋳造製品を提供する。本発明に係る鋳造製品は、基地表面にアルミニウム酸化物を含むアルミナバリア層を有する鋳造製品であって、前記アルミニウム酸化物は、 $(Al_{(1-x)}M_{(x)})_2O_3$ 、但し、 $M:Cr, Ni, Si, Fe$ の少なくとも1種、且つ、 $0 < x < 0.5$ である。また、本発明に係る鋳造製品は、基地表面にアルミニウム酸化物を含むアルミナバリア層を有する鋳造製品であって、前記アルミニウム酸化物は、 Cr, Ni, Si, Fe の少なくとも1種が固溶しており、 Al と固溶した少なくとも1種の Cr, Ni, Si, Fe は、原子%比で $Al / (Cr + Ni + Si + Fe) \geq 2.0$ である。

明 細 書

発明の名称： アルミナバリア層を有する鑄造製品

技術分野

[0001] 本発明は、アルミナバリア層を有する鑄造製品に関するものであり、より具体的には、安定な構造のアルミナバリア層を有する鑄造製品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、浸炭熱処理炉のハースロール、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鑄鋼品では、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。

[0004] 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。

[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(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、特許文献1及び特許文献2参照)。

[0006] 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5%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。

[0007] そこで、 Al_2O_3 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、特許文献3では、鑄造体の表面粗さ(Ra)が0.05~2.5 μm 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(例えば、特許文献3参照)。

[0008] 特許文献3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。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭52-78612号公報

特許文献2：特開昭57-39159号公報

特許文献3：国際公開第WO2010/113830号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、アルミナバリア層の安定性をさらに高め、高温雰囲気下での使用において、さらにすぐれた耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性等を発揮できる鑄造製品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明に係る鑄造製品は、

基地表面にアルミニウム酸化物を含むアルミナバリア層を有する鋳造製品であって、

前記アルミニウム酸化物は、 $(Al_{(1-x)}M_{(x)})_2O_3$ 、但し、 $M:Cr、Ni、Si、Fe$ の少なくとも1種、且つ、 $0 < x < 0.5$ である。

[0012] また、本発明に係る鋳造製品は、

基地表面にアルミニウム酸化物を含むアルミナバリア層を有する鋳造製品であって、

前記アルミニウム酸化物は、 $Cr、Ni、Si、Fe$ の少なくとも1種が固溶しており、 Al と固溶した少なくとも1種の $Cr、Ni、Si、Fe$ は、原子%比で $Al / (Cr + Ni + Si + Fe) \geq 2.0$ である。

発明の効果

[0013] 本発明の鋳造製品によれば、基地表面に形成されるアルミナバリア層は、 $Cr、Ni、Si、Fe$ の少なくとも1種が固溶することで、アルミニウム酸化物の相を安定な構造とすることができる。このアルミニウム酸化物は、基地と酸素との結合を抑制し、基地表面に $Cr、Ni、Si、Fe$ 等を主体とする酸化物が形成されることを抑制することができる。

[0014] これにより、本発明の鋳造製品は、高温雰囲気下での使用において、さらにすぐれた耐酸化性、耐浸炭性、耐窒化性、耐食性等を発揮できる。

[0015] 従って、本発明の鋳造製品をたとえばエチレン製造用反応管に採用した場合、コーキングの発生を抑えることができ、コーキングの発生による熱交換率や熱伝導率の低下による収率の低下を防ぐことができ、連続操業時間を長くすることができる。また、コーキングが発生し難いから、コーキング除去作業の回数や時間を短縮でき、操業効率を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、加熱処理前の鋳造製品の断面図である。

[図2]図2は、低温加熱処理にて Al 薄化層の形成されている状態を模式的に示す断面図である。

[図3]図3は、高温加熱処理にて Al 薄化層と基地との間に Al 濃化層が形成

されている状態を模式的に示す断面図である。

[図4]図4は、実施例2の被膜TEM写真とEDX分析結果のグラフを示している。

[図5]図5は、実施例7の被膜TEM写真とEDX分析結果のグラフを示している。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の鋳造製品は、基地表面にアルミニウム酸化物を含むアルミナバリア層を有する。

[0018] アルミナバリア層のアルミニウム酸化物は、 $(Al_{(1-x)}M_{(x)})_2O_3$ 、但し、 $M:Cr、Ni、Si、Fe$ の少なくとも1種、且つ、 $0 < x < 0.5$ に調整される。

[0019] また、アルミナバリア層のアルミニウム酸化物は、 $Cr、Ni、Si、Fe$ の少なくとも1種が固溶しており、 Al と固溶した少なくとも1種の $Cr、Ni、Si、Fe$ は、原子%比で $Al / (Cr + Ni + Si + Fe) \geq 2.0$ に調整される。

[0020] <成分限定理由の説明>

本発明の鋳造製品は、質量%にて、 $Cr 15\%$ 以上 $Ni 18\%$ 以上、 Al を $1 \sim 5\%$ 含有する耐熱合金であれば、本発明の効果を得ることができ、たとえば以下の成分により作製される。なお、以下の説明で、「%」は、特に表示がないときは、全て質量%である。

[0021] $C: 0.05\% \sim 0.7\%$

C は、鋳造性を良好にし、高温クリープ破断強度を高める作用がある。このため、少なくとも 0.05% を含有させる。しかし、含有量があまり多くなると、 Cr_7C_3 の一次炭化物が幅広く形成され易くなり、アルミナバリア層を形成する Al の移動が抑制されるため、鋳造体の表面部への 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の含有量は0.3%~0.5%がより望ましい。

[0022] Si : 0%を超えて2.5%以下

Siは、溶湯合金の脱酸剤として、また溶湯合金の流動性を高めるために含有させるが、含有量が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2.5%とする。なお、Siの含有量は2.0%以下がより望ましい。

[0023] Mn : 0%を超えて3.0%以下

Mnは、溶湯合金の脱酸剤として、また溶湯中のSを固定するために含有させるが、含有量が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3.0%とする。なお、Mnの含有量は1.6%以下がより望ましい。

[0024] Cr : 15.0%~50.0%

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、15.0%以上含有させる。しかし、含有量が多くなると高温クリープ破断強度の低下を招くので上限は50.0%とする。なお、Crの含有量は23.0~35.0%がより望ましい。

[0025] Ni : 18.0%~70.0%

Niは、繰返し耐酸化性及び金属組織の安定性の確保に必要な元素である。また、Niの含有量が少ないと、Feの含有量が相対的に多くなる結果、鑄造体の表面にCr-Fe-Mn酸化物が生成され易くなるため、アルミナバリア層の生成が阻害される。このため、少なくとも18.0%以上含有させるものとする。70.0%を超えて含有しても増量に対応する効果が得られないので、上限は70.0%とする。なお、Niの含有量は28.0~45.0%がより望ましい。

[0026] Al : 1.0%~5.0%

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 1.0%以上含有させる。しかし、含有量が 5%を超えると延性が劣化するため、本発明では上限を 5.0%に規定する。なお、Al の含有量は 2.5%~3.8%がより望ましい。

[0027] 希土類元素：0.005%~0.4%

希土類元素とは、周期律表の La から Lu に至る 15 種類のランタン系列に、Y と Sc を加えた 17 種類の元素を意味するが、本発明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。この希土類元素は、アルミナバリア層の生成と安定化の促進に寄与する。

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

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

[0028] W：0.5%~10.0%及び／又は Mo：0.1%~5.0%

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く。また、C が多い場合と同じように、 $(Cr, W, Mo)_7C_3$ 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ので、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 10.0%以下、Mo は 5.0%以下とする。なお、両元

素を含有する場合でも、合計含有量は10.0%以下とすることが好ましい。

[0029] また、以下の成分をさらに含むことができる。

[0030] Ti : 0.01%~0.6%、Zr : 0.01%~0.6%及びNb : 0.1%~1.8%からなる群から選択される少なくとも一種

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1.8%とする。

[0031] B : 0%を越えて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0.1%以下とする。

[0032] 本発明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、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。

[0033] <鑄造製品>

本発明の鑄造製品は、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。

[0034] 得られる鑄造製品は、目的とする用途に応じた形状とすることができる。

たとえば、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。

[0035] 本発明の鑄造製品は、遠心力鑄造での作製が特に好適である。遠心力鑄造
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。

[0036] そして、鋳造製品には、後述する加熱処理が施される。この加熱処理により、安定した相構造を有するアルミナバリア層が形成される。

[0037] <加熱処理>

本発明の鋳造製品は、酸化性雰囲気下で加熱処理を行なう。加熱処理は、低温加熱処理と高温加熱処理に分けることができる。なお、低温加熱処理と高温加熱処理は、別工程で行なうこともできるし、低温加熱処理の後、続けて高温加熱処理を行なってもよい。

[0038] <低温加熱処理>

低温加熱処理は、酸化性雰囲気下で基地の表面にアルミニウム酸化物の層を形成する処理である。低温とは、1050℃未満を例示できる。望ましくは、600℃～900℃である。低温加熱処理は、5時間～15時間実施することが望ましい。

[0039] 低温加熱処理を施すことにより、図1に示すように、基地10は酸素と接触し、基地10から基地表面に拡散したAl、Cr、Ni、Si、Feを酸化させて、図2に示すように酸化物層22を形成する。この加熱処理では、低温で行なわれるから、Cr、Ni、Si、Feよりも優先してAlが酸化物を形成する。従って、酸化物の層は、Alを主体とし、同じく基地から拡散したCr、Ni、Si、Feの少なくとも1種が固溶するアルミニウム酸化物の層22となる。

[0040] 低温加熱処理により形成されるアルミニウム酸化物は、Alと固溶した少なくとも1種のCr、Ni、Si、Feは、原子%比で $Al / (Cr + Ni + Si + Fe) \geq 2.0$ となっている。また、その組成は、 $(Al_{(1-x)} M_x)_2O_3$ 、但し、M:Cr、Ni、Si、Feの少なくとも1種、且つ、 $0 < x < 0.5$ であることが望ましい。また、アルミニウム酸化物は、少なくともCrが固溶しており、Alと固溶したCrは、原子%比で $Al / Cr \geq 10$ であることがより好適であり、 $Al / Cr \geq 15$ であることがより好ま

しい。さらに、Ni、Si、Feの少なくとも1種が固溶しており、Alと固溶した少なくとも1種のNi、Si、Feの合計原子%は、10原子%以下であることがより望ましい。

[0041] 上記した低温加熱処理で形成されるアルミニウム酸化物は、準安定な γ 又は θ アルミナ構造であり、ポーラスな構造である。従って、強度が十分ではない。

[0042] <高温加熱処理>

高温加熱処理は、低温加熱処理の後に実施される熱処理であって、後述するとおり、低温加熱処理にて形成されたアルミニウム酸化物を α アルミナ構造（コランダム構造）に相変態させると共に、このアルミニウム酸化物の層と基地との間にAlの濃度の高いアルミニウム酸化物層を形成するものである。

[0043] 高温加熱処理は、低温加熱処理が施され、 γ 又は θ アルミナ構造を有するアルミナバリア層の形成された鋳造製品を、酸化性雰囲気下において高温で加熱することにより行なうことができる。高温とは、1050℃以上を例示できる。高温加熱処理は、3時間～15時間実施することが望ましい。

[0044] 高温加熱処理を行なうことで、最初に形成された γ 又は θ アルミナ構造を有するアルミニウム酸化物は、安定した α アルミナ構造（コランダム構造）に相変態する。本発明では、 γ 又は θ アルミナ構造を有するアルミニウム酸化物の層にCr、Ni、Si、Feの少なくとも1種が固溶している。これにより、アルミニウム酸化物の層がAlの純度の高い場合に比して、 γ 又は θ アルミナ構造から α アルミナ構造（コランダム構造）への相変態を早めることができる。

[0045] そして、 α アルミナ構造（コランダム構造）に相変態したアルミニウム酸化物の層を有する鋳造製品に対して、高温加熱処理をさらに続けることにより、図3に示すように、酸素がアルミニウム酸化物の層22を通過する。

[0046] 上記アルミニウム酸化物22の層を通過した酸素は、基地から拡散されるAlを酸化し、Alの濃度の高いアルミニウム酸化物の層24を形成する。

[0047] ここで、図3に示すように、低温加熱処理により形成されたCr、Ni、Si、Feの少なくとも1種が固溶するアルミニウム酸化物の層を「Al薄化層」、Al薄化層と基地表面との間に形成されたAlの濃度の高いアルミニウム酸化物の層を「Al濃化層」と称する。すなわち、Al濃化層24は、Al薄化層22に比して $Al / (Cr + Ni + Si + Fe)$ が大きい層である。

[0048] アルミナバリア層は、表面のAl薄化層に比べて、基地とAl薄化層との間に形成されるAl濃化層のAlの濃度が高くなる理由として、以下の理由が考えられる。

[0049] 形成されたAl薄化層22は、酸化性雰囲気にて、少量の酸素の通過を許容する。

そして、基地10側からは、図3に示すように、Al、Cr、Ni、Si、Feが基地表面側に拡散する。しかしながら、Alは、Cr、Ni、Si、Feに比べて、酸素との結合に必要なエネルギーが小さいから、Alが優先して酸素と結合し、濃度の高いアルミニウム酸化物の層（Al濃化層24）が、基地10とAl薄化層22との間に形成されるためである。

[0050] Al濃化層24は、高温での加熱処理により生成されるから、安定な α アルミナ構造（コランダム構造）を有する。望ましくは、Al薄化層22とAl濃化層24のアルミニウム酸化物は、80体積%以上の結晶構造が、 α アルミナ構造（コランダム構造）である。

[0051] Al薄化層22と、基地10とAl薄化層22との間に形成されたAl濃化層24からなるアルミナバリア層20は、何れも安定な α アルミナ構造（コランダム構造）であるから、緻密性が高く、これらを具備する鋳造製品は、高温雰囲気下での使用において、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作用し、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。

[0052] なお、Al濃化層24は、Al薄化層22よりも層厚に形成されることが望ましく、Al濃化層24は、アルミナバリア層20の厚さの1/5以上と

なるように形成することが好適である。

[0053] より望ましくは、Al薄化層22は、 $0.04\ \mu\text{m}$ から $8.0\ \mu\text{m}$ 、Al濃化層24は、 $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $2.0\ \mu\text{m}$ である。

[0054] 上記した低温加熱処理及び高温加熱処理において、アルミニウム酸化物の層を好適に形成するために、鑄造製品を回転させながら加熱することが望ましい。これにより、鑄造製品にムラ無く加熱が施されると共に、酸素と良好な状態で接触することができる。そしてその結果、生成されるアルミナバリア層20の表面粗さ(Ra)を小さくすることができる。

[0055] <表面処理>

必要に応じて、鑄造製品には、アルミナバリア層に表面処理を行なうことができる。たとえば表面処理として研磨を例示できる。たとえば、鑄造製品を反応管に使用したときに、原料の炭化水素と鑄造製品のFeやNi等が触れて、FeやNiの触媒作用によりコーク(炭素)が管内面に付着し易いが、表面処理を施して、アルミナバリア層の表面粗さ(Ra)を小さくすることで、コークの付着を抑えることができる。

[0056] アルミナバリア層の表面粗さ(Ra)は、 $15\ \mu\text{m}$ 以下となるように実施することが望ましい。より望ましくは、表面粗さ(Ra)は $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ とする。

実施例 1

[0057] 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1に掲げる合金化学組成の管体を鑄造した。管体は、内径80mm、外径100mm、長さ250mmとした。

[0058]

[表1]

No.	合金化学組成(残部Fe及び不可避免不純物)(質量%)												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	REM	W	Mo	Ti	Zr	Nb	B
実施例1	0.33	0.49	0.32	24.5	43.6	1.2	0.25	2.1		0.6		0.7	
実施例2	0.45	0.49	0.9	24.3	34.6	1.0	0.16		1.5	0.13			
実施例3	0.4	0.33	0.7	23.8	31.5	3.3	0.26		2.8				0.03
実施例4	0.46	1.5	1.2	25.2	35.0	2.8	0.21	4.2		0.09	0.12		
実施例5	0.26	0.41	0.5	23.5	34.6	3.1	0.07	0.9					0.07
実施例6	0.31	0.4	0.2	18.3	67.1	4.7	0.01		0.4			1.6	
実施例7	0.38	0.26	0.4	23.8	34.4	4.9	0.11	0.95				0.1	
実施例8	0.67	1.5	1.1	23.9	40.1	4.9	0.19		2.9	0.03			
比較例1	0.33	1.78	0.17	25.0	33.4	0.0	0.11	0.83		0.12			
比較例2	0.40	1.3	0.9	25.4	15.0	0.9	0.29	2.9					
比較例3	0.27	1.02	0.2	23.8	33.6	1.1	0.19	11.7					
比較例4	0.34	0.6	0.2	25.0	45.4	2.9	0.09		1.5			1.3	
比較例5	0.45	1.43	1.3	22.9	34.7	3.2	0.24	3.15		0.23			
比較例6	0.45	0.54	0.7	23.8	29.7	5.1	0.15	1.5		0.21			

[0059] 得られた発明である実施例1乃至実施例8と、比較例1乃至比較例6について、夫々酸化性雰囲気下で、加熱温度の異なる2段階の加熱処理を施した。加熱処理は、先に低温、続けて高温で実施した。低温加熱処理は、5時間、高温加熱処理は、5時間である。

[0060] [表2]

No.	低温 熱処理 温度(°C)	高温 熱処理 温度(°C)
実施例1	700	1050
実施例2	900	1100
実施例3	800	1050
実施例4	800	1100
実施例5	900	1100
実施例6	600	1050
実施例7	700	1100
実施例8	600	1150
比較例1	800	900
比較例2	1000	1250
比較例3	1200	1300
比較例4	500	1150
比較例5	900	1000
比較例6	600	800

[0061] 加熱処理の施された実施例1乃至実施例8、比較例1乃至比較例6の供試管について、表面に形成されたアルミナバリア層に含まれる元素(A l、C r、F e、N i、S i、O)の原子パーセントをEDX分析(エネルギー分散型X線分光分析)により測定した。結果を表3に示す。

[0062]

[表3]

No.	Al (atm%)	Cr (atm%)	Fe (atm%)	Ni (atm%)	Si (atm%)	O (atm%)	Cr+Fe +Ni+Si (atm%)	Al / (左記)	Al/Cr	Fe+Ni+Si (atm%)	Al濃化層の厚み /Alナバリア層の厚 み
実施例1	41.66	2.7	4.46	3.52		48.56	10.7	3.9	15.43	7.98	0.50
実施例2	39.2	3.6	1.4	3.2		52.6	8.2	4.8	10.89	4.6	0.30
実施例3	46.6	0.1	0.1			53.2	0.2	233.0	466.0	0.1	0.80
実施例4	40.96	2.23	2.34	2.12		52.35	6.7	6.1	18.37	4.46	0.60
実施例5	38.4	1.5	10.1	6.4	1.2	42.4	19.2	2.0	25.60	17.7	0.40
実施例6	42.49	1.31	2.13	1.95		52.12	5.4	7.9	32.44	4.08	0.75
実施例7	42.69	1.28				55.93	1.3	33.4	33.35	0	0.70
実施例8	41.8	2.4	3.9	6.5		45.4	12.8	3.3	17.42	10.4	0.50
比較例1		4.61	10.25	7.09	31	47.05	53.0	0.0	0.00	48.34	0.00
比較例2	11.17	15.25	30.1	25.28	1.47	16.73	72.1	0.2	0.73	56.85	0.10
比較例3	6.7	35.46	1.65	1.8	1.64	52.75	40.6	0.2	0.19	5.09	0.05
比較例4	36.7	6.7	1.8	10.3		44.5	18.8	1.95	5.48	12.1	0.15
比較例5	9.77	21.54	11.34	9.51	1.02	46.82	43.4	0.2	0.45	21.87	0.10
比較例6	8.35	11	15.18	13.76		51.71	39.9	0.2	0.76	28.94	0.05

[0063] 発明例である実施例1乃至実施例8を参照すると、何れも原子%比で $Al / (Cr + Ni + Si + Fe) \geq 2.0$ を満足している。また、 $Al / Cr \geq 1.0$ である。一方、比較例は、比較例1が基地にAlを含有していないため、アルミニウム酸化物は生成されず、 $Al / (Cr + Ni + Si + Fe)$ 、 Al / Cr は何れもゼロとなっている。

[0064] また、比較例2乃至比較例6については、何れも $Al / (Cr + Ni + Si + Fe) < 2.0$ 、 $Al / Cr < 1.0$ である。

[0065] さらに、 $Fe + Ni + Si$ の原子%は、実施例1乃至実施例4、実施例6、実施例7と、比較例3は10原子%以下であり、その他の実施例及び比較例は、10原子%を越えている。

[0066] また、得られた実施例1乃至実施例8、比較例1乃至比較例6について、生成されたアルミナバリア層の厚みに対するAl濃化層の厚みを測定した。結果を上記表3に示している。

[0067] 表3を参照すると、実施例は何れも、アルミナバリア層の厚みに対するAl濃化層の厚みが、0.3以上、即ち1/5以上であるが、比較例は最大で0.15となっていることがわかる。なお、比較例1は、基地にAlを含有していないため、アルミナバリア層は形成されていない。

[0068] これは、発明例である実施例は、低温加熱処理温度が1050℃未満、高温加熱処理温度が1050℃以上で実施されたため、低温加熱処理により、

基地の表面にAl薄化層が形成された後、高温加熱処理によって、Al薄化層と基地との間にAl濃化層が形成できたことを示している。

[0069] 一方、アルミナバリア層の形成された比較例2乃至比較例6については、以下の理由により、Al濃化層が最大で0.15に留まったと考えられる。

比較例2は、鑄造体に含まれるAlが0.9%と低く、鑄造体表面に皮膜を形成するためのAlが不足しているためである。比較例3は、低温加熱処理温度が1200℃と高いため、 γ 又は θ アルミナ構造を有するアルミナバリア層が形成される前にCr、Ni、Si、Fe等を主体とする酸化物が形成されたためである。比較例4は、低温加熱処理温度が500℃と低いため、 γ 又は θ アルミナ構造を有するアルミナバリア層が形成されなかったためである。比較例5及び比較例6は、高温加熱処理の温度が1000℃と低いからである。この結果、低温加熱処理にてAl薄化層が形成された後、高温加熱処理においてAl薄化層を通過する酸素が少なく、また、温度が低いから取り込まれた酸素とAlが結合するに十分なエネルギーを得られなかったためである。

[0070] 次に、得られた供試管にコーキング試験を実施した。

コーキング試験は、供試管を電気炉内に設置し、供試管に炭化水素（エタン）を供給して、所定の時間（12～24時間）、高温加熱（955℃）することにより行なった。そして、試験終了後、供試管の内面の浸炭度合いを比較すると共に、供試管の内面に付着したコーク（炭素）の重量比を測定した。結果を表4に示す。

[0071]

[表4]

No.	浸炭	生成 コーク 重量比	表面 粗さ (Ra)
実施例1	○	0.4	0.13
実施例2	△	0.6	5.51
実施例3	○	0.8	7.63
実施例4	○	0.6	1.53
実施例5	△	1.0	11.7
実施例6	○	0.6	1.54
実施例7	○	0.7	2.02
実施例8	○	1.1	13.8
比較例1	×	0.9	9.17
比較例2	×	0.7	4.5
比較例3	×	1.5	18.1
比較例4	×	0.7	8.32
比較例5	×	0.8	6.27
比較例6	×	1.4	16.47

[0072] 表4を参照すると、発明例である実施例1乃至実施例8は、何れも良好な耐浸炭性を有していることがわかる。一方、比較例は、何れも供試管の内部まで浸炭されていた。

[0073] 実施例1乃至実施例8が耐浸炭性にすぐれるのは、基地の表面にAⅠ濃化層とAⅠ薄化層からなる安定な α アルミナ構造（コランダム構造）のアルミナバリア層が好適に形成されているからである。特に、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6乃至実施例8は、他の実施例に比べて極めてすぐれる耐浸炭性を具備している。これは、実施例2、実施例5が、他の実施例に比してAⅠ濃化層の形成が少なかったためであると考えられる。

[0074] また、これら供試管の表面粗さ（Ra）を測定した。結果を合わせて表4に示している。表4を参照すると、生成されたコークの重量比と表面粗さ（Ra）に略比例関係が存在していることがわかる。これより、表面粗さ（Ra）は、 $15\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。

[0075] 表面粗さ（Ra）は、鋳造製品を回転させながら加熱処理をして表面粗さを調整することができ、比較例3と比較例6の表面粗さ（Ra）が $15\mu\text{m}$ を越えていのは、皮膜生成の加熱処理が適正ではなく、皮膜の剥離と再生などにより、表面粗さが粗くなったためであると考えられる。

実施例 2

[0076] 発明例 2 と発明例 7 について、透過型顕微鏡（TEM）を用いてアルミナバリア層の被膜 TEM 観察を行なった。また、Al 薄化層と Al 濃化層について、夫々 EDX 分析を行なった。発明例 2 の結果を図 4、発明例 7 の結果を図 5 に示している。

[0077] 図 4 を参照すると、発明例 2 は、表面側に形成された Al 薄化層 22 は、主として Al の酸化物であるが、少量の Cr、Fe、Ni が観察されていることがわかる。一方、Al 濃化層 24 は、Al 以外に Cr、Fe、Ni 等は観察されない。従って、Al 濃化層 24 は、非常に純度の高いアルミニウム酸化物から形成されていることがわかる。

[0078] 図 5 を参照すると、発明例 7 は、表面に形成された Al 薄化層 22 は、主として Al の酸化物であるが、少量の Cr が観察されていることがわかる。一方、Al 濃化層 24 は、Al 以外は観察されない。従って、Al 濃化層 24 は、非常に純度の高いアルミニウム酸化物から形成されていることがわかる。

符号の説明

- [0079] 10 基地
20 アルミナバリア層
22 Al 薄化層
24 Al 濃化層

請求の範囲

- [請求項1] 基地表面にアルミニウム酸化物を含むアルミナバリア層を有する鋳造製品であって、
- 前記アルミニウム酸化物は、 $(Al_{(1-x)}M_{(x)})_2O_3$ 、但し、 $M:Cr、Ni、Si、Fe$ の少なくとも1種、且つ、 $0 < x < 0.5$ である、
- ことを特徴とする鋳造製品。
- [請求項2] 基地表面にアルミニウム酸化物を含むアルミナバリア層を有する鋳造製品であって、
- 前記アルミニウム酸化物は、 $Cr、Ni、Si、Fe$ の少なくとも1種が固溶しており、 Al と固溶した少なくとも1種の $Cr、Ni、Si、Fe$ は、原子%比で $Al / (Cr + Ni + Si + Fe) \geq 2.0$ である、
- ことを特徴とする鋳造製品。
- [請求項3] 前記アルミニウム酸化物は、80体積%以上の結晶構造が、コランダム構造である、
- 請求項1又は請求項2に記載の鋳造製品。
- [請求項4] 前記アルミニウム酸化物は、少なくとも Cr が固溶しており、 Al と固溶した Cr は、原子%比で $Al / Cr \geq 10$ である、
- 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] 前記アルミニウム酸化物は、 $Ni、Si、Fe$ の少なくとも1種が固溶しており、 Al と固溶した少なくとも1種の $Ni、Si、Fe$ の合計原子%は、10原子%以下である、
- 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] 前記アルミニウム酸化物は、前記基地側が、表面側に比して、前記 $Al / (Cr + Ni + Si + Fe)$ が大きい Al 濃化層を有する、
- 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 Al 濃化層は、前記アルミナバリア層の厚さの $1/5$ 以上であ

る、

請求項6に記載の鑄造製品。

[請求項8] 前記アルミナバリア層の表面粗さ (R_a) は、 $15\mu m$ 以下である

、

請求項1乃至請求項7の何れかに記載の鑄造製品。

[請求項9] 前記基地は、質量%にて、C : $0.05\% \sim 0.7\%$ 、Si : 0% を越えて 2.5% 以下、Mn : 0% を越えて 3.0% 以下、Cr : $15.0\% \sim 50.0\%$ 、Ni : $18.0\% \sim 70.0\%$ 、Al : $1.0\% \sim 5.0\%$ 、希土類元素 : $0.005\% \sim 0.4\%$ 、並びに、W : $0.5\% \sim 10.0\%$ 及び／又はMo : $0.1\% \sim 5.0\%$ を含有し、残部Fe及び不可避免的不純物からなる、

請求項1乃至請求項8の何れかに記載の鑄造製品。

[請求項10] 前記基地は、さらに、質量%にて、Ti : $0.01\% \sim 0.6\%$ 、Zr : $0.01\% \sim 0.6\%$ 及びNb : $0.1\% \sim 1.8\%$ からなる群から選択される少なくとも一種を含有する、

請求項9に記載の鑄造製品。

[請求項11] 前記基地は、さらに、質量%にて、B : 0% を越えて 0.1% 以下を含有する

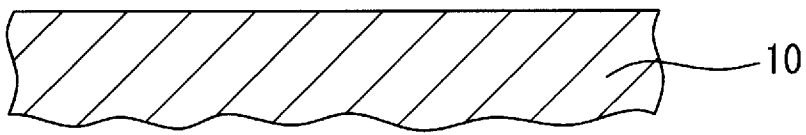
請求項9又は請求項10に記載の鑄造製品。

[請求項12] 請求項1乃至請求項11の何れかに記載の鑄造製品からなる反応管であって、

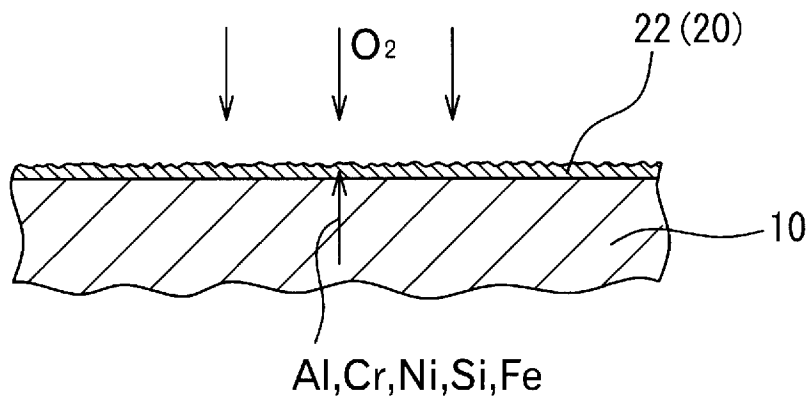
炭化水素原料ガスの流通する管内面に前記アルミナバリア層が形成されている、

反応管。

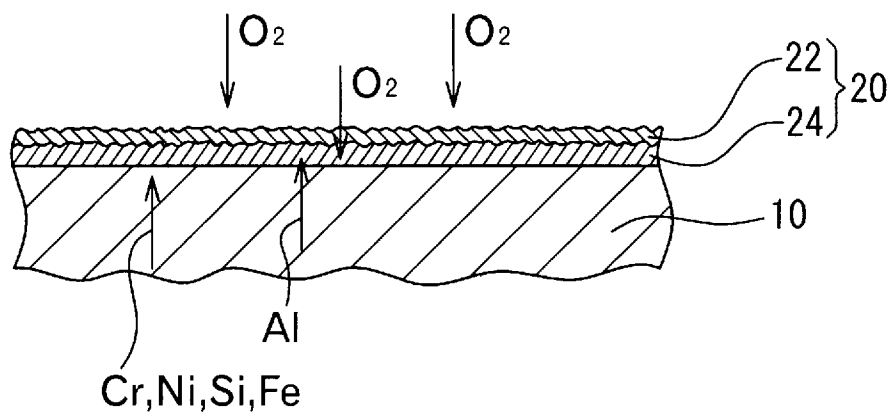
[図1]



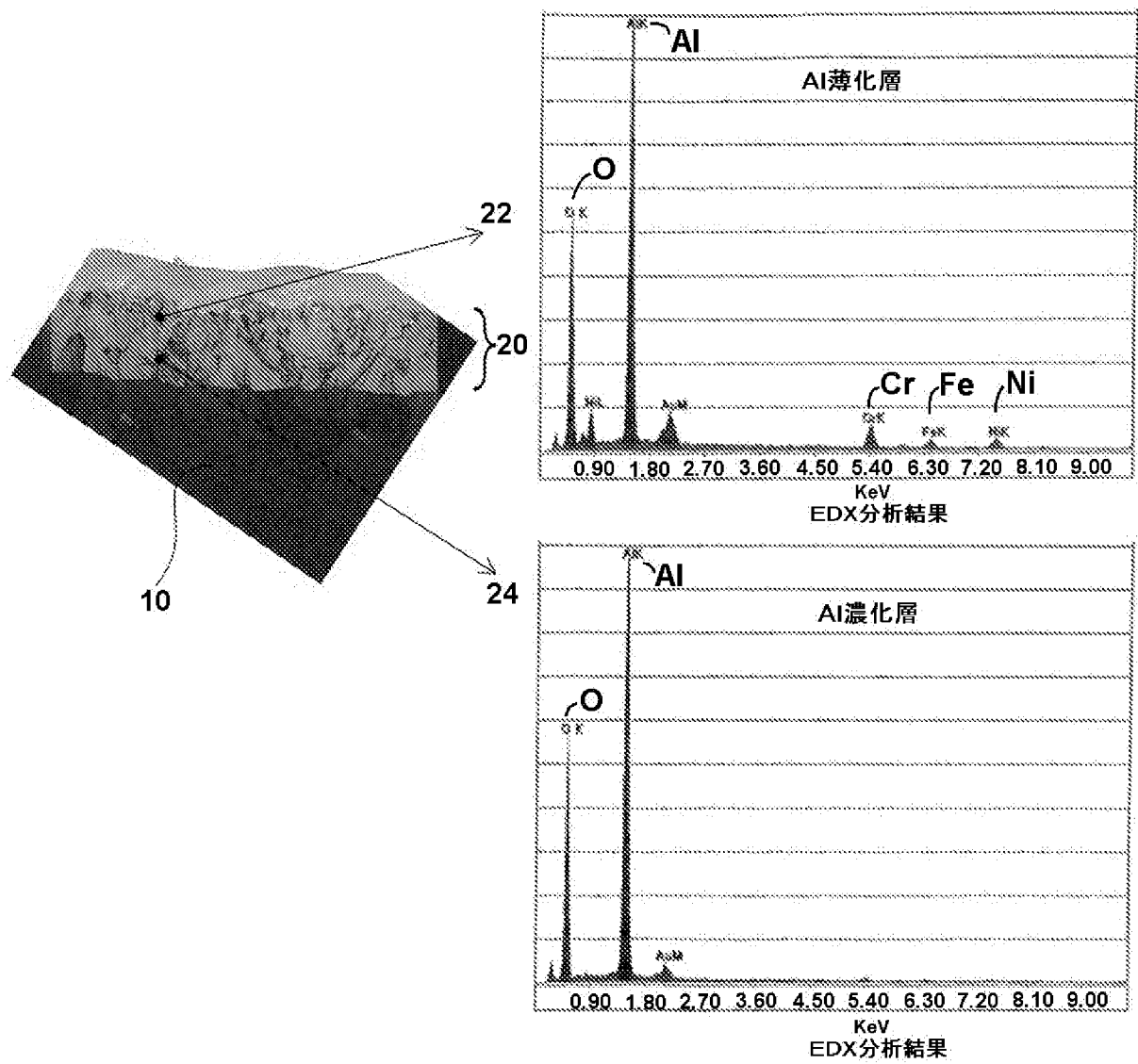
[図2]



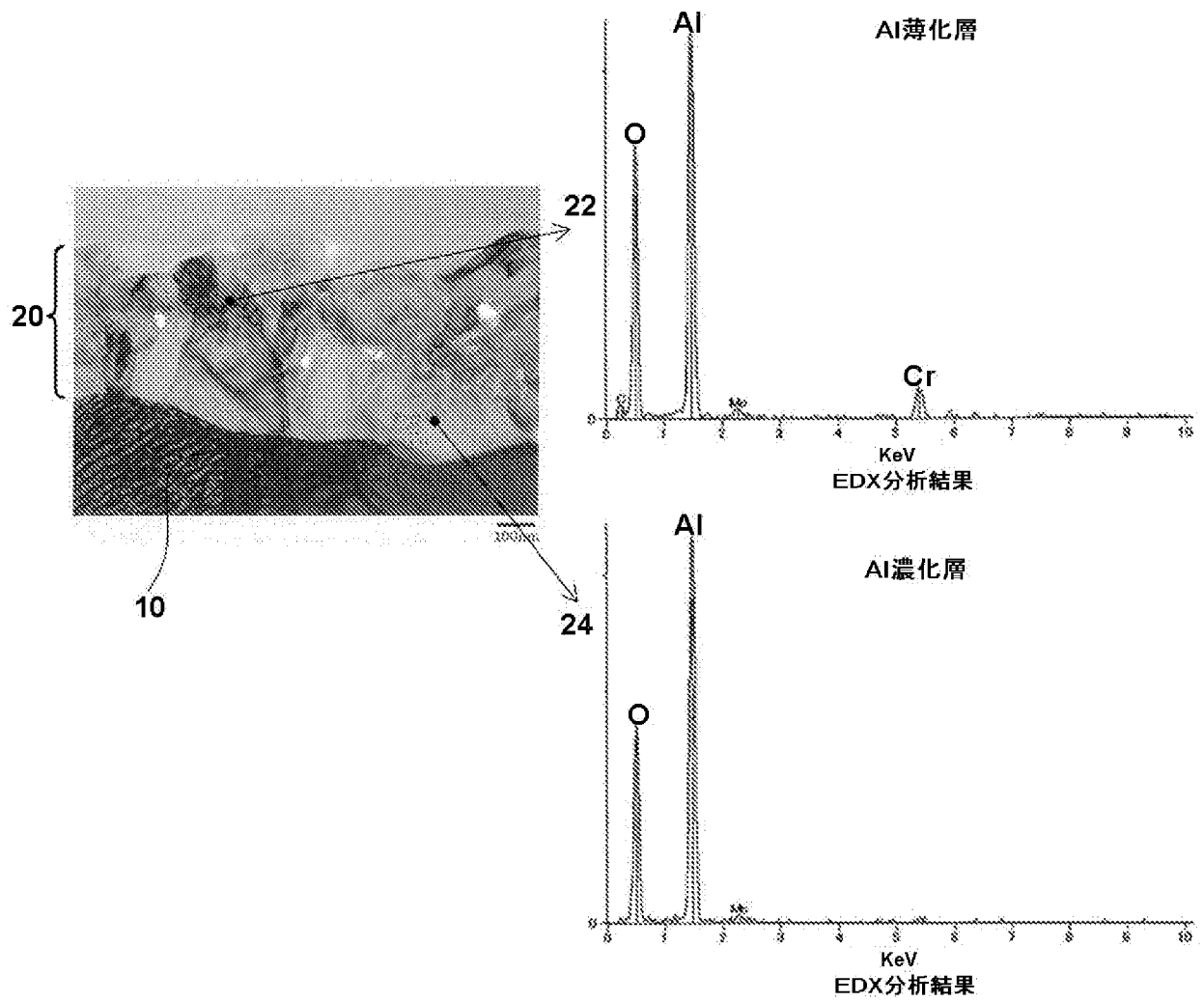
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C8/14(2006.01)i, C22C19/05(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/10(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C8/14, C22C19/05, C22C30/00, C22C38/00, C22C38/58, C21D6/00, C22F1/00, C22F1/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2013-199672 A (Kubota Corp.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims 9, 13 to 15; paragraph [0002]; examples & US 2014/0205802 A1 & WO 2013/141030 A1	1-5, 8-12 6, 7
Y A	JP 53-31517 A (Toyo Kogyo Co., Ltd.), 24 March 1978 (24.03.1978), page 7, upper right column, lines 6 to 15; fig. 1 (Family: none)	1-5, 8-12 6, 7
Y A	JP 54-125118 A (Acieries du Manoir Pompey), 28 September 1979 (28.09.1979), page 4, upper left column, lines 6 to 12; page 7, lower left column, lines 3 to 6 & US 4248629 A1 & GB 2017148 A & DE 2837122 A1 & FR 2420578 A1	1-5, 8-12 6, 7

☒ 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
21 January 2015 (21.01.15)

Date of mailing of the international search report
03 February 2015 (03.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083417

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 5-195138 A (Kubota Corp.), 03 August 1993 (03.08.1993), paragraph [0006] (Family: none)	1-5, 8-12 6, 7
Y A	JP 2014-501620 A (Exxonmobil Research and Engineering Co.), 23 January 2014 (23.01.2014), paragraph [0049] & US 2012/0097581 A1 & US 2012/0211400 A1 & EP 2629903 A & EP 2766683 A & WO 2012/054377 A1 & WO 2013/055405 A1 & WO 2013/155367 A1 & CA 2815357 A1	8 6, 7
A	JP 2013-227655 A (Kubota Corp.), 07 November 2013 (07.11.2013), entire text & US 2014/0205802 A1 & WO 2013/141030 A1	1-12
A	Sadao OTA et al., "Effect of addition of Al, Zr, Y, Ce, La and Hf on the carburization resistance of high-Si-25Cr-35Ni alloy", Journal of the Iron & Steel Institute of Japan, vol.67, no.13, 10 September 1981 (10.09.1981), S1266	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C8/14(2006.01)i, C22C19/05(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i,
C22C38/58(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C8/14, C22C19/05, C22C30/00, C22C38/00, C22C38/58, C21D6/00, C22F1/00, C22F1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

JSTPlus(JDreamIII)

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
Y A	JP 2013-199672 A（株式会社クボタ）2013.10.03, 請求項 9, 請求項 13-15, 【0002】欄, 実施例 & US 2014/0205802 A1 & WO 2013/141030 A1	1-5, 8-12 6, 7
Y A	JP 53-31517 A（東洋工業株式会社）1978.03.24, 第 7 頁右上欄第 6 行-第 15 行, 第 1 図（ファミリーなし）	1-5, 8-12 6, 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

本多 仁

4 E

3 4 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

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
Y A	JP 54-125118 A (アチエリエ・デユ・マノワル・ポンペイ) 1979. 09. 28, 第 4 頁左上欄第 6 行-第 12 行, 第 7 頁左下欄第 3 行-第 6 行 & US 4248629 A1 & GB 2017148 A & DE 2837122 A1 & FR 2420578 A1	1-5, 8-12 6, 7
Y A	JP 5-195138 A (株式会社クボタ) 1993. 08. 03, 【0006】欄 (ファミリーなし)	1-5, 8-12 6, 7
Y A	JP 2014-501620 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジ ニアリング カンパニー) 2014. 01. 23, 【0049】欄 & US 2012/0097581 A1 & US 2012/0211400 A1 & EP 2629903 A & EP 2766683 A & WO 2012/054377 A1 & WO 2013/055405 A1 & WO 2013/155367 A1 & CA 2815357 A1	8 6, 7
A	JP 2013-227655 A (株式会社クボタ) 2013. 11. 07, 全文 & US 2014/0205802 A1 & WO 2013/141030 A1	1-12
A	太田定雄、他 2 名, 高 Si 25Cr-35Ni 鋼の耐浸炭性に及ぼす Al, Zr, Y, Ce, La, Hf 添加の影響, 鉄と鋼, Vol. 67 No. 13, 1981. 09. 10, S1266	1-12