

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 714**

51 Int. Cl.:

|                   |           |                   |           |                  |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|------------------|-----------|
| <b>C21D 6/00</b>  | (2006.01) | <b>C22C 38/18</b> | (2006.01) | <b>F24J 2/07</b> | (2006.01) |
| <b>C23C 8/18</b>  | (2006.01) | <b>C22C 38/20</b> | (2006.01) |                  |           |
| <b>C22C 38/00</b> | (2006.01) | <b>C22C 38/22</b> | (2006.01) |                  |           |
| <b>C22C 38/38</b> | (2006.01) | <b>C22C 38/24</b> | (2006.01) |                  |           |
| <b>C22C 38/58</b> | (2006.01) | <b>C22C 38/26</b> | (2006.01) |                  |           |
| <b>C23C 4/10</b>  | (2006.01) | <b>C22C 38/30</b> | (2006.01) |                  |           |
| <b>C23C 4/12</b>  | (2006.01) | <b>C23C 8/14</b>  | (2006.01) |                  |           |
| <b>C22C 38/02</b> | (2006.01) | <b>F24J 2/48</b>  | (2006.01) |                  |           |
| <b>C22C 38/04</b> | (2006.01) | <b>C23C 4/11</b>  | (2006.01) |                  |           |
| <b>C22C 38/14</b> | (2006.01) | <b>C23C 4/134</b> | (2006.01) |                  |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2012 PCT/JP2012/080198**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013 WO13077363**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2012 E 12850846 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2784172**

54 Título: **Acero ferrítico resistente al calor, y el método de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

**22.11.2011 JP 2011255461**  
**16.12.2011 JP 2011275725**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.03.2017**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)**  
**6-1, Marunouchi 2-chome**  
**Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**NISHIYAMA, YOSHITAKA;**  
**MATSUO, HIROSHI y**  
**OTSUKA, SHUNICHI**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 2 604 714 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Acero ferrítico resistente al calor, y el método de fabricación del mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un acero resistente al calor y un método para la producción del acero y, más en particular, a un acero ferrítico resistente al calor y a un método para la producción del acero.

10 **Antecedentes en la técnica**

En los últimos años, para lograr un ahorro de energía, se ha avanzado en el desarrollo de calderas de alta eficiencia. Por ejemplo, una caldera de presión ultra supercrítica utiliza una temperatura y una presión de vapor de agua más alta que las de una caldera convencional para mejorar la eficiencia energética. Además, se ha desarrollado una caldera que utiliza residuos o biomasa como combustible distinto de los combustibles fósiles. También se ha avanzado en el desarrollo de una caldera de una planta de energía eléctrica que utiliza el calor solar. En particular, una caldera para centrales eléctricas termosolares ha acaparado la atención en vista del ahorro de energía y la conservación del medio ambiente. Como material de acero de intercambiadores de calor y similares, para estas calderas, se puede utilizar un acero ferrítico resistente al calor. La temperatura del vapor de la caldera es alta, y llega a una temperatura próxima a 600 °C en algunos casos. Se requiere que el acero ferrítico resistente al calor utilizado en dicha aplicación tenga una excelente absorptividad fotoselectiva.

La absorptividad fotoselectiva es una propiedad tal que la absorptividad cambia a diferentes regiones de longitud de onda. El término de "excelente absorptividad fotoselectiva" significa que, para la luz (onda electromagnética) de la región visible al infrarrojo cercano (longitud de onda: 0,3 a 1 μm, en lo sucesivo denominada "parte de baja longitud de onda"), la absorptividad es alta, y para la luz (onda electromagnética) de región del infrarrojo mediano al infrarrojo lejano (longitud de onda: 2,5 a 25 μm, en lo sucesivo denominado "parte de alta longitud de onda"), la radiactividad es baja. En otras palabras, la absorptividad fotoselectiva significa que la reflectancia de la luz en la parte de baja longitud de onda es baja, y la reflectancia de la luz en la parte de alta longitud de onda es alta.

Para alcanzar una excelente absorptividad fotoselectiva, hasta ahora se han propuesto varios métodos. El documento JP 52-126434A (Documento de patente 1) y JP 58-195746A (Documento de patente 2) desvelan métodos en los que la absorptividad fotoselectiva se ve reforzada por la formación de una película de recubrimiento orgánico sobre la superficie del material de acero. La pintura que se desvela en el Documento de patente 1 consiste en partículas de semiconductores que tienen una anchura de banda de energía de 0,4 a 1,5 eV, un aglutinante orgánico de polivinilbutiral, y un disolvente. La pintura para la película absorbente fotoselectiva que se desvela en el Documento de patente 2 contiene copolímero de amida de ácido carboxílico, óxidos, y pintura a base de disolvente.

El documento JP 53-75132A (Documento de patente 3), JP 60-57157A (Documento de patente 4), y JP 62-182553A (Documento de patente 5) desvelan métodos en los que, para alcanzar la absorptividad fotoselectiva, se forma tetraóxido de trihierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:magnetita) sobre la superficie del acero mediante tratamiento químico o similar. En concreto, en el Documento de patente 3, se forma una película absorbente selectiva que consiste en magnetita mediante la inmersión de un material de base que consiste principalmente en hierro en una solución alcalina a alta temperatura. En el Documento de patente 4, se forma una película absorbente selectiva que consiste en magnetita por electrooxidación de un material de base que consiste principalmente en hierro en una solución ácida. En el Documento de patente 5, se forma una película absorbente selectiva que consiste en magnetita por electrooxidación de un material de base que consiste principalmente en hierro en una solución ácida después de que la superficie del material de base se haya chapado con hierro.

El documento JP 55-77667A (Documento de patente 6) desvela un método en el que se forma una película de óxido que consiste principalmente en Fe que tiene un espesor de película de 500 a 2000 angstroms y contiene del 11,00 al 26,00 % en peso de Cr por un método de tratamiento químico o un método similar, y el superficie de la película de óxido se pule con espejo. El Documento de patente 6 describe que la absorptividad fotoselectiva se ve reforzada por este método.

El documento JP 7-325212A (Documento de patente 7) desvela un método en el que se forma una película que consiste en óxido de hierro sobre la superficie del acero por pulverización. El Documento de patente 7 describe que la absorptividad fotoselectiva se ve reforzada por este método.

El documento JP 2008-223128 desvela una aleación que incluye Cr del ≥ 9 % y el ≤ 13 % en peso y el resto básicamente de hierro se somete a tratamiento de oxidación a una temperatura de 700 a 1000 °C dentro de una mezcla gaseosa de 10 a 1500 en H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O y de ese modo se oxida selectivamente el Cr y se produce una película protectora compuesta por Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> denso.

El documento JP 2008-101240 desvela un acero que tiene una composición que consiste, en masa, ≤ 0,03 % de C, ≤ 2,0 % de Si, ≤ 1,5 % de Mn, ≤ 0,008 % de S, 11-25 % de Cr, ≤ 6,0 % de Al, ≤ 0,03 % de N y el resto esencialmente

de Fe, que satisface la desigualdad  $Cr + 3Si + 15Al > 22,0$  y que contiene además, si es necesario, uno o más elementos entre Y, MTR, Ca y Zr y uno o más elementos entre Nb, Ti, Mo, Cu y W en cantidades dentro de los intervalos prescritos y también tiene, sobre la superficie del material de base en el lado que se pone en contacto con el gas anterior, una película de óxido de 0,01 al 10  $\mu\text{m}$  de espesor en la que la concentración de óxidos de tipo espinela se controla al  $\leq 15\%$  en masa.

El documento JP 2011-190478 desvela un acero inoxidable que contiene Fe como componente principal, el 8-15 % en peso de Cr y Cr y el 0,1-1,0 % en peso de Mn, como sustrato, y tiene una película de óxido compuesta de óxidos de los elementos componentes del sustrato, sobre la superficie del sustrato. El espesor de la película del óxido preferentemente es de 1  $\mu\text{m}$  o inferior. La rugosidad superficial Ra de la película de óxido preferentemente es de 1,6a o inferior.

El documento JP H07-278650 desvela antes una losa de acero inoxidable ferrítico que se carga en horno de calentamiento, después de que se aplique un tipo al menos entre aceite mineral, grasa, grupo éster, grupo éter, un tensoactivo, líquido disperso de partículas finas de carbono sobre la superficie de la losa, la losa que se carga en el horno de calentamiento. Al suprimir la formación de la película de  $Cr_2O_3$  durante el calentamiento, se forma óxido de Fe a baja temperatura. A continuación, la losa se somete a laminación en caliente. En la etapa de calentamiento de la losa, se controla la forma oxidante de bultos a fin de formar una incrustación uniforme, mediante la realización de la laminación en caliente en condiciones de robustez reducida de la superficie metálica, independientemente de las condiciones de la composición del acero y de la resistencia de deformación en caliente, se puede reducir la aparición de incrustaciones.

### Divulgación de la invención

En los últimos años, para incrementar la eficiencia de generación de energía, la temperatura del vapor de la caldera en la generación de energía solar es de hasta 500 a 600  $^{\circ}\text{C}$ , y en el futuro, se espera que la temperatura del vapor de la caldera sea mucho más alta. En un entorno a alta temperatura de este tipo, es difícil mantener la absorptividad fotoselectiva. Dado que la película revestida que se describe en los Documentos de patente 1 y 2 es orgánica, la película de recubrimiento es menos aplicable en el ambiente a alta temperatura descrito anteriormente. La película de óxido que se describe en los Documentos de patente 3 a 5 consiste en magnetita. Por lo tanto, la radiactividad a altas temperaturas, es decir, la radiactividad en la parte de alta longitud de onda es alta, y la absorptividad fotoselectiva es pobre. La película de óxido que se describe en el Documento de patente 6 puede tener una baja absorptividad fotoselectiva a altas temperaturas. La película de óxido que se describe en el Documento de patente 7 puede tener una alta radiactividad, especialmente a altas temperaturas, es decir, una alta radiactividad en la parte de alta longitud de onda.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un acero ferrítico resistente al calor excelente en cuanto a la absorptividad fotoselectiva.

El acero ferrítico resistente al calor de acuerdo con la presente invención incluye un material de base que consiste en, en porcentaje en masa, C: 0,01 al 0,3 %, Si: 0,01 al 2 %, Mn: 0,01 al 2 %, P: como máximo el 0,10 %, S: como máximo el 0,03 %, Cr: 7,5 al 14,0 %, Al sol.: como máximo el 0,3 %, y N: 0,005 al 0,15 %, y opcionalmente Cu: como máximo el 5 %, Ni: como máximo el 5 %, Co: como máximo el 5 %, Ti: como máximo el 1,0 %, V: como máximo el 1,0 %, Nb: como máximo el 1,0 %, Zr: como máximo el 1,0 %, Hf: como máximo el 1,0 %, Mo: como máximo el 5 %, Ta: como máximo el 5 %, W: como máximo el 5 %, Re: como máximo el 5 %, Ca: como máximo el 0,1 %, Mg: como máximo el 0,1 %, B: como máximo el 0,1 %, metal de las tierras raras (MTR): como máximo el 0,1 %, siendo el resto Fe e impurezas, y una película de óxido que se forma sobre el material de base y cuya composición química, excluyendo el oxígeno y el carbono, contiene del 25 al 97 % de Fe y del 3 al 75 % de Cr. La película de óxido contiene óxidos de tipo espinela y  $Cr_2O_3$ , en los que se satisfacen las siguientes fórmulas (1) y (2):  $0,010 \leq I_c/I_s \leq 10$  ... (1)  $I_h/(I_s + I_c) \leq 0,05$  ... (2) en la que la intensidad máxima del pico de difracción del  $Cr_2O_3$  en la película de óxido obtenida por difracción de rayos X es  $I_c$ , la intensidad máxima del pico de difracción de óxidos de tipo espinela en la película de óxido obtenida por difracción de rayos X es  $I_s$ , la intensidad máxima del pico de difracción de  $Fe_2O_3$  en la película de óxido obtenida por difracción de rayos X es  $I_h$ .

El acero ferrítico resistente al calor de acuerdo con la presente invención es excelente en cuanto a la absorptividad fotoselectiva.

La presente invención proporciona además un método para producir un acero ferrítico resistente al calor, que comprende las etapas de: preparar un material de base que consiste en, en porcentaje en masa, C: 0,01 al 0,3 %, Si: 0,01 al 2 %, Mn: 0,01 al 2 %, P: como máximo el 0,10 %, S: como máximo el 0,03 %, Cr: 7,5 al 14,0 %, Al sol.: como máximo el 0,3 %, y N: 0,005 al 0,15 %, y opcionalmente Cu: como máximo el 5 %, Ni: como máximo el 5 %, Co: como máximo el 5 %, Ti: como máximo el 1,0 %, V: como máximo el 1,0 %, Nb: como máximo el 1,0 %, Zr: como máximo el 1,0 %, Hf: como máximo el 1,0 %, Mo: como máximo el 5 %, Ta: como máximo el 5 %, W: como máximo el 5 %, Re: como máximo el 5 %, Ca: como máximo el 0,1 %, Mg: como máximo el 0,1 %, B: como máximo el 0,1 %, metal de las tierras raras (MTR): como máximo el 0,1 %, siendo el resto Fe e impurezas; y la formación de una película de óxido sobre el material de base mediante la oxidación del material de base a una temperatura T de

500 a 1150 °C durante 3 horas o inferior en una atmósfera gaseosa en la que la presión parcial de oxígeno  $pO_2$  (atm) satisface la Fórmula (3):  $pO_2 \leq 2,76 \times 10^{15} \times \exp\{-493,6 \times 10^3/(RT)\}$  ... (3) en la que R es la constante de los gases cuyas unidades son  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ , y T es la temperatura cuyas unidades son K.

## 5 Mejor modo de llevar a cabo la invención

Ahora se describirá una forma de realización de la presente invención en detalle. El símbolo "%" para el contenido de cada elemento significa "% en masa" a menos que se indique lo contrario.

10 Los presentes inventores llevaron a cabo investigaciones y estudios en el acero ferrítico resistente al calor excelente en cuanto a la absorptividad fotoselectiva. Como resultado, los presentes inventores obtuvieron los siguientes hallazgos.

15 (1) Entre los diversos óxidos, el tetraóxido de trihierro (en adelante, referido como magnetita), que es un óxido a base de Fe, presenta una excelente absorptividad para la luz (onda electromagnética) de región visible a la del infrarrojo cercano (longitud de onda: 0,3 a 1  $\mu m$ , "parte de baja longitud de onda"). Sin embargo, para la luz (ondas electromagnéticas) de la región del infrarrojo medio e infrarrojo lejano (longitud de onda: 2,5 a 25  $\mu m$ , "parte de alta longitud de onda"), la magnetita tiene una alta radiactividad. Es decir, en un entorno a alta temperatura de 500 a 600 °C, la magnetita es propensa a irradiar calor.

20 (2) Si la magnetita se hace más delgada, la radiactividad para la luz (ondas electromagnéticas) en la parte de alta longitud de onda disminuye. Sin embargo, incluso si se forma la película de óxido que consiste en magnetita muy delgada, en entornos a alta temperatura, el Fe se funde desde el material de base a la película de óxido, y la película de óxido crece y se espesa. Si la película de óxido se vuelve más gruesa, disminuye la absorptividad fotoselectiva.

25 (3) En el caso en el que la película de óxido contiene óxidos a base de Fe y óxidos a base de Cr, o en el caso en el que los propios óxidos a base de Fe en la película de óxido contienen Cr, se puede restringir la radiactividad en la parte de alta longitud de onda. El cromo en la película de óxido frena adicionalmente el crecimiento de la película de óxido en entornos a alta temperatura. Por lo tanto, Cr puede mantener la absorptividad fotoselectiva de la película de óxido durante un período de tiempo prolongado.

30 (4) Si la composición química de la película de óxido contiene del 25 al 97 % de Fe y del 3 al 75 % de Cr, se puede obtener un acero ferrítico resistente al calor excelente en cuanto a la absorptividad fotoselectiva.

(5) La película de óxido contiene óxidos de tipo espinela y  $Cr_2O_3$  (cromia). En esta descripción, los óxidos de tipo espinela también incluyen magnetita. Los óxidos de tipo espinela distintos de la magnetita son los óxidos que contienen, por ejemplo, Fe y Cr, y que tienen estructuras de tipo espinela.

35 El cromia ( $Cr_2O_3$ ) mejora la reflectancia en la parte de alta longitud de onda, y restringe la radiación de calor del acero. Además, el  $Cr_2O_3$  mejora la resistencia a la oxidación. Por lo tanto, si la película de óxido no solo contiene óxidos de tipo espinela, sino también  $Cr_2O_3$ , el acero ferrítico resistente al calor que tiene esa película de óxido es excelente en cuanto a la resistencia a la oxidación, y también es excelente en cuanto a la absorptividad fotoselectiva. En concreto, la reflectancia de la luz (ondas electromagnéticas) en la parte de baja longitud de onda es baja, y la reflectancia de la luz en la parte de alta longitud de onda es alta.

40 (6) En el caso en el que la intensidad máxima del pico de difracción de óxidos de tipo espinela obtenidos por análisis de superficie de rayos X (DRX) se define como  $I_s$ , y el pico de intensidad de difracción máxima de  $Cr_2O_3$  se define como  $I_c$ , si se satisface la Fórmula (1), el acero ferrítico resistente al calor alcanza una excelente absorptividad fotoselectiva. Esto es debido a que, si se satisface la Fórmula (1), en la película de óxido está contenido  $Cr_2O_3$  en cantidad suficiente para mejorar la reflectancia en la parte de alta longitud de onda.

$$0,010 \leq I_c/I_s \leq 10 \dots (1)$$

50 (7) La  $Fe_2O_3$  (hematita) contenida en la película de óxido está restringida. Si en la película de óxido está contenida una gran cantidad de  $Fe_2O_3$ , la reflectancia de la luz (ondas electromagnéticas) en la parte de baja longitud de onda de la película de óxido es alta, y la reflectancia de la luz en la parte de alta longitud de onda es baja. Como resultado, la absorptividad fotoselectiva disminuye. Por lo tanto, la cantidad de  $Fe_2O_3$  (hematita) en la película de óxido preferentemente es más baja.

55 Más específicamente, en el caso en que la intensidad máxima del pico de difracción de  $Fe_2O_3$  se define como  $I_h$ , se satisface la Fórmula (2). Si la película de óxido del acero ferrítico resistente al calor producido satisface la Fórmula (2), puesto que en la película de óxido está contenido  $Cr_2O_3$  en cantidad suficiente para mejorar la reflectancia en la parte de alta longitud de onda con respecto al contenido de  $Fe_2O_3$ , se puede alcanzar una excelente absorción fotoselectiva.

60 
$$I_h/(I_s + I_c) \leq 0,05 \dots (2)$$

(8) La película de óxido del acero ferrítico resistente al calor se forma por un tratamiento de oxidación. En el tratamiento de oxidación, si la presión parcial de oxígeno  $pO_2$  (atm) en una atmósfera gaseosa satisface la fórmula (3), el  $Fe_2O_3$  se restringe de forma efectiva. Más específicamente, si la presión parcial de oxígeno  $pO_2$  (atm) satisface la Fórmula (3), la película de óxido formada satisface la Fórmula (2):

$$pO_2 \leq 2,76 \times 10^{15} \times \exp\{-493,6 \times 10^3/RT\} \dots (3)$$

en la que R es una constante de los gases cuyas unidades son  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ , y T es una temperatura cuyas unidades son K.

5 El acero resistente al calor ferrítico de acuerdo con esta forma de realización, completado en base a las conclusiones anteriores, y el método para la producción del acero son como se describen a continuación.

10 El acero ferrítico resistente al calor incluye un material de base y una película de óxido. El material de base comprende, en porcentaje en masa, C: 0,01 al 0,3 %, Si: 0,01 al 2 %, Mn: 0,01 al 2 %, P: como máximo el 0,10 %, S: como máximo el 0,03 %, Cr: 7,5 al 14,0 %, Al sol.: como máximo el 0,3 %, y N: 0,005 al 0,15 %, siendo el resto Fe e impurezas. La película de óxido se forma sobre el material de base y tiene una composición química, excluyendo el oxígeno y el carbono en la película de óxido, que contiene del 25 al 97 % de Fe y del 3 al 75 % de Cr. La película de óxido contiene óxidos de tipo espinela y  $Cr_2O_3$ .

15 En este caso, el acero ferrítico resistente al calor tiene una excelente absorptividad fotoselectiva.

20 En el caso en que la intensidad máxima del pico de difracción de  $Cr_2O_3$  obtenido por difracción de rayos X se define como  $I_c$ , y la intensidad máxima del pico de difracción de óxidos de tipo espinela obtenidos por difracción de rayos X se define como  $I_s$ , se satisface la siguiente Fórmula (1).

$$0,010 \leq I_c/I_s \leq 10 \dots (1)$$

25 En este caso, se puede alcanzar una excelente absorptividad fotoselectiva.

El material de base descrito anteriormente del acero ferrítico resistente al calor además puede comprender uno o más elementos seleccionados del primero al cuarto grupos en lugar de parte del Fe.

30 Primer grupo: Cu: como máximo el 5 %, Ni: como máximo el 5 %, y Co: como máximo el 5 %  
 Segundo grupo: Ti: como máximo el 1,0 %, V: como máximo el 1,0 %, Nb: como máximo el 1,0 %, Zr: como máximo el 1,0 %, y Hf: como máximo el 1,0 %  
 Tercer grupo: Mo: como máximo el 5 %, Ta: como máximo el 5 %, W: como máximo el 5 %, y Re: como máximo el 5 %  
 35 Cuarto grupo: Ca: como máximo el 0,1 %, Mg: como máximo el 0,1 %, B: como máximo el 0,1 %, y el metal de las tierras raras (MTR): como máximo el 0,1 %

40 El método para producir el acero resistente al calor de acuerdo con esta forma de realización incluye una etapa de preparación del material de base que tiene la composición química descrita anteriormente, y una etapa de formación de una película de óxido sobre el material de base mediante la oxidación del material de base a una temperatura de 500 a 1150 °C en una atmósfera gaseosa en la que la presión parcial de oxígeno  $pO_2$  (atm) satisface la Fórmula (3):

$$pO_2 \leq 2,76 \times 10^{15} \times \exp\{-493,6 \times 10^3/RT\} \dots (3)$$

45 en la que R es una constante de los gases cuyas unidades son  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ , y T es una temperatura cuyas unidades son K.

El acero ferrítico resistente al calor producido por este método de producción tiene una excelente absorptividad fotoselectiva.

50 A continuación, se explican los detalles del acero ferrítico resistente al calor de acuerdo con esta forma de realización.

[Configuración de acero ferrítico resistente al calor]

55 El acero ferrítico resistente al calor de acuerdo con esta forma de realización incluye un material de base y una película de óxido formada sobre el material de base.

[Configuración del material de base]

60 El material de base tiene la siguiente composición química.

C: 0,01 al 0,3 %

65 El carbono (C) es un elemento estabilizador de la austenita para preparar el material de base martensítica. Además, el C mejora la resistencia a altas temperaturas del acero formando carburos. Por otra parte, si el contenido de C es demasiado alto, los carburos precipitan en exceso, y por lo tanto la trabajabilidad y la soldabilidad del acero

disminuyen. Por tanto, el contenido de C se ajusta del 0,01 al 0,3 %. El límite inferior del contenido de C preferentemente es superior al 0,01 %, más preferentemente del 0,03 %. El límite superior del contenido de C preferentemente es inferior al 0,3 %, aún más preferentemente del 0,15 %.

5 Si: 0,01 al 2 %

El silicio (Si) desoxida el acero. Además, el Si aumenta la resistencia a la oxidación del acero por el vapor. Por otra parte, si el contenido de Si es demasiado alto, se reduce la tenacidad del acero. Además, puesto que la película de óxido contiene Si, si el contenido de Si es demasiado alto, el acero se vuelve propenso a disipar el calor, y la absorptividad fotoselectiva disminuye. Por lo tanto, el contenido de Si se ajusta del 0,01 al 2 %. El límite inferior del contenido de Si preferentemente es superior al 0,01 %, más preferentemente del 0,05 %, y aún más preferentemente del 0,1 %. El límite superior del contenido de Si preferentemente es inferior al 2 %, más preferentemente del 1,0 %, y aún más preferentemente del 0,5 %.

15 Mn: 0,01 al 2 %

El manganeso (Mn) desoxida el acero. Además, el Mn forma MnS combinándose con el S en el material de base, y por lo tanto mejora la trabajabilidad en caliente del acero. Por otra parte, si el contenido de Mn es demasiado alto, el acero se fragiliza, y también se reduce la resistencia a altas temperaturas del acero. Por lo tanto, el contenido de Mn se ajusta del 0,01 al 2 %. El límite inferior del contenido de Mn preferentemente es superior al 0,01 %, más preferentemente del 0,05 %, y aún más preferentemente del 0,1 %. El límite superior del contenido de Mn preferentemente es inferior al 2 %, más preferentemente del 1,0 %, y aún más preferentemente del 0,8 %.

P: como máximo el 0,10 %

25

S: como máximo el 0,03 %

El fósforo (P) y el azufre (S) son impurezas. El P y el S se segregan en los límites de grano de cristal en el material de base, y disminuyen la trabajabilidad en caliente del acero. Además, el P y el S se concentran en la interfaz entre la película de óxido y el material de base, y reducen la adhesividad de la película de óxido. Por lo tanto, el contenido de P y el contenido de S preferentemente son lo más bajo posible. El contenido de P se ajusta a un máximo del 0,10 %, y el contenido de S se ajusta a un máximo del 0,03 %. El contenido de P preferentemente es como máximo el 0,03 %, y el contenido de S preferentemente es como máximo el 0,015 %.

35 Cr: 7,5 al 14,0 %

El cromo (Cr) mejora la resistencia a la oxidación del acero. Además, el Cr está contenido en la película de óxido, y mejora la absorptividad fotoselectiva del acero. En particular, el Cr mejora la reflectancia en la parte de alta longitud de onda, y contribuye a la supresión de la radiación de calor del acero. Además, el Cr mejora la adhesividad del acero con relación a la película de óxido. Por otra parte, si el contenido de Cr es demasiado alto, se incrementa la cantidad de ferrita delta, y por lo tanto la resistencia y tenacidad del acero disminuyen. Además, gran parte del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  está contenido en la película de óxido sobre el material de base por tratamiento de oxidación, y, en particular, se reduce la absorción de la luz en la parte de baja longitud de onda. Por lo tanto, el contenido de Cr se ajusta del 7,5 al 14,0 %. El límite inferior del contenido de Cr preferentemente es superior al 7,5 %, aún más preferentemente del 7,7 %, y aún más preferentemente del 8,0 %. El límite superior del contenido de Cr preferentemente es inferior al 14,0 %, aún más preferentemente del 12,0 %, y aún más preferentemente del 10,0 %.

Al sol.: como máximo el 0,3 %

50 El aluminio (Al) desoxida el acero. Por otro lado, si el contenido de Al es demasiado alto, se reduce la pureza del acero, y se reduce la trabajabilidad en caliente del acero. Por lo tanto, el contenido de Al sol. se ajusta a un máximo del 0,3 %. El límite inferior del contenido de Al sol. preferentemente es del 0,001 %. El límite superior del contenido de Al sol. preferentemente es inferior al 0,3 %, más preferentemente del 0,1 %. Al sol. significa Al soluble en ácido.

55 N: 0,005 al 0,15 %

El nitrógeno (N) en solución sólida refuerza el acero. Además, el N forma nitruros y/o carbonitruros, y por lo tanto su precipitación refuerza el acero. Por otra parte, si el contenido de N es demasiado alto, los nitruros y carbonitruros se embastecen, y se reduce la tenacidad del acero. Por lo tanto, el contenido de N se ajusta del 0,005 al 0,15 %. El límite inferior del contenido de N preferentemente es superior al 0,005 %, más preferentemente del 0,01 %. El límite superior del contenido de N preferentemente es inferior al 0,15 %, aún más preferentemente del 0,10 %.

65 El resto del material de base del acero ferrítico resistente al calor de acuerdo con esta forma de realización consiste en Fe e impurezas. El término "impurezas" al que se hace referencia en esta descripción indica los elementos que se mezclan debido al mineral o los residuos que se utilizan como materia prima del acero, los ambientes en el proceso de producción, y similares. Una impureza es, por ejemplo, el oxígeno (O).

## ES 2 604 714 T3

Además, el material de base del acero ferrítico resistente al calor de acuerdo con esta forma de realización puede contener uno o más elementos seleccionados de los siguientes primero a cuarto grupos en lugar de parte de Fe.

Primer grupo: Cu: como máximo el 5 %, Ni: como máximo el 5 %, y Co: como máximo el 5 %

Segundo grupo: Ti: como máximo el 1,0 %, V: como máximo el 1,0 %, Nb: como máximo el 1,0 %, Zr: como máximo el 1,0 %, y Hf: como máximo el 1,0 %

Tercer grupo: Mo: como máximo el 5 %, Ta: como máximo el 5 %, W: como máximo el 5 %, y Re: como máximo el 5 %

Cuarto grupo: Ca: como máximo el 0,1 %, Mg: como máximo el 0,1 %, B: como máximo el 0,1 %, y el metal de las tierras raras (MTR): como máximo el 0,1 %

Primer grupo: Cu: como máximo el 5 %, Ni: como máximo el 5 %, y Co: como máximo el 5 %

El cobre (Cu), níquel (Ni) y cobalto (Co) son todos elementos selectivos. Estos elementos son elementos de estabilización de austenita, y restringen la formación de ferrita delta. Si al menos uno de estos elementos está contenido, incluso aunque sea un poco, se puede conseguir el efecto descrito anteriormente. Por otra parte, si el contenido de estos elementos es demasiado alto, se reduce la resistencia a la fluencia en el lado del tiempo largo. Por lo tanto, el contenido de Cu se ajusta a un máximo del 5 %, el contenido de Ni se ajusta a un máximo del 5 %, y el contenido de Co se ajusta a un máximo del 5 %. El límite inferior del contenido de cada uno de estos elementos preferentemente es del 0,005 %. El límite superior de cada uno de estos elementos preferentemente es inferior al 5 %, aún más preferentemente del 3 %, y aún más preferentemente del 1 %.

Segundo grupo: Ti: como máximo el 1,0 %, V: como máximo el 1,0 %, Nb: como máximo el 1,0 %, Zr: como máximo el 1,0 %, y Hf: como máximo el 1,0 %

El titanio (Ti), vanadio (V), niobio (Nb), circonio (Zr), y hafnio (Hf) son todos elementos selectivos. Estos elementos forman carburos, nitruros, y carbonitruros, y su precipitación fortalece el acero. Si está contenido al menos uno de estos elementos, incluso aunque sea un poco, se puede conseguir el efecto descrito anteriormente. Por otra parte, si el contenido de estos elementos es demasiado alto, se reduce la trabajabilidad del acero. Por lo tanto, el contenido de Ti se ajusta a un máximo del 1,0 %, el contenido de V se ajusta a un máximo del 1,0 %, el contenido de Nb se ajusta a un máximo del 1,0 %, el contenido de Zr se ajusta a un máximo del 1,0 %, y el contenido de Hf se ajusta a un máximo del 1,0 %. El límite inferior del contenido de cada uno de estos elementos preferentemente es del 0,01 %. El límite superior del contenido de cada uno de estos elementos preferentemente es inferior al 1,0 %, más preferentemente del 0,8 %, y aún más preferentemente del 0,4 %.

Tercer grupo: Mo: como máximo el 5 %, Ta: como máximo el 5 %, W: como máximo el 5 %, y Re: como máximo el 5 %

El molibdeno (Mo), tántalo (Ta), wolframio (W), y renio (Re) son todos elementos selectivos. Todos estos elementos mejoran la resistencia del acero. Si está contenido al menos uno de estos elementos, incluso aunque sea un poco, se puede conseguir el efecto descrito anteriormente. Por otra parte, si el contenido de estos elementos es demasiado alto, la dureza, la ductilidad, y la trabajabilidad del acero disminuyen. Por lo tanto, el contenido de Mo se ajusta a un máximo del 5 %, el contenido de Ta se ajusta a un máximo del 5 %, el contenido de W se ajusta a un máximo del 5 %, y el contenido de Re se ajusta a un máximo del 5 %. El límite inferior del contenido de cada uno de estos elementos preferentemente es del 0,01 %, aún más preferentemente del 0,1 %. El límite superior del contenido de cada uno de estos elementos preferentemente es inferior al 5 %, aún más preferentemente del 4 %, y aún más preferentemente del 3 %.

Cuarto grupo: Ca: como máximo el 0,1 %, Mg: como máximo el 0,1 %, B: como máximo el 0,1 %, y el metal de las tierras raras (MTR): como máximo el 0,1 %

El calcio (Ca), magnesio (Mg), boro (B), y el metal de las tierras raras (MTR) son todos elementos selectivos. Todos estos elementos mejoran la resistencia, la trabajabilidad, y resistencia a la oxidación del acero. Si está contenido al menos uno de estos elementos, incluso aunque sea un poco, se pueden conseguir los efectos descritos anteriormente. Por otra parte, si el contenido de estos elementos es demasiado alto, la tenacidad y la soldabilidad del acero disminuyen. Por lo tanto, el contenido de Ca se ajusta a un máximo del 0,1 %, el contenido de Mg se ajusta a un máximo del 0,1 %, el contenido de B se ajusta a un máximo del 0,1 %, y el contenido de MTR se ajusta a un máximo del 0,1 %. El límite inferior del contenido de cada uno de estos elementos preferentemente es del 0,0015 %. El límite superior del contenido de cada uno de estos elementos preferentemente es inferior al 0,1 %, más preferentemente del 0,05 %. El "MTR" es el término general para diecisiete elementos en los que el itrio (Y) y el escandio (Sc) se suman a los elementos que van desde el lantano (La) de número atómico 57 al lutecio (Lu) de número atómico 71 en la tabla periódica.

[Película de óxido]

La película de óxido del acero ferrítico resistente al calor de acuerdo con esta forma de realización se forma sobre el

material de base. El acero ferrítico resistente al calor de acuerdo con esta forma de realización tiene una excelente absorptividad fotoselectiva debido a que tiene la película de óxido que se explica a continuación.

[Composición química de la película de óxido]

5 La película de óxido consiste en óxidos. La composición química de la película de óxido contiene del 25 al 97 % de Fe y del 3 al 75 % de Cr. El contenido de la composición química de la película de óxido que se describe en el presente documento es un contenido que excluye el oxígeno (O) y el carbono (C). Aparte del Fe y Cr, puede estar contenido aproximadamente el 5 % o inferior de un elemento de Al, Si, Ti, Mn, Nb o similar que tiene una alta afinidad por el oxígeno. El acero ferrítico resistente al calor puede alcanzar una excelente resistencia a la oxidación y absorptividad fotoselectiva debido a que la película de óxido tiene la composición química descrita anteriormente, especialmente debido a que el contenido de Cr cumple las condiciones del intervalo de contenido descrito anteriormente.

15 La composición química de la película de óxido se puede medir sometiendo el material de base que tiene la película de óxido a EDX (espectroscopia de rayos X de energía dispersiva) en su superficie. La composición química se determina a partir de los elementos detectados, excluyendo el oxígeno (O) y el carbono (C) como se ha descrito anteriormente.

20 La composición química preferible contiene del 50 a 95 % de Fe y del 5 al 50 % de Cr. La composición química preferible contiene además del 70 al 95 % de Fe y del 5 al 30 % de Cr.

[Estructura de la película de óxido]

25 La película de óxido contiene una pluralidad de óxidos. Preferentemente, la película de óxido principalmente contiene óxidos de tipo espinela y  $Cr_2O_3$ . El término "principalmente" que se describe en el presente documento significa que, en el caso en que se observa microscópicamente la sección transversal en la dirección del espesor de la película de óxido, la relación del área de los óxidos de tipo espinela y  $Cr_2O_3$  es del 60 % o superior de toda la película de óxido.

30 La película de óxido puede contener óxidos que contienen Al, Si, Ti, Mn, y Nb, además de óxidos de tipo espinela y  $Cr_2O_3$ . Si la película de óxido contiene óxidos de tipo espinela y  $Cr_2O_3$ , el acero ferrítico resistente al calor puede tener una excelente absorptividad fotoselectiva. Más específicamente, haciendo que la película de óxido contenga  $Cr_2O_3$ , la reflectancia en la parte de alta longitud de onda es aún mayor, y se restringe la radiación de calor en entornos a alta temperatura.

35 Los óxidos en la película de óxido se identifican mediante DRX (difracción de rayos X) en la que se aplican rayos X a la superficie del material de base que tiene la película de óxido (acero ferrítico resistente al calor). En la DRX, se puede usar una bombilla de Co como bombilla de rayos X, o se puede utilizar cualquier otra bombilla.

40 El acero ferrítico resistente al calor satisface la Fórmula (1):

$$0,010 \leq I_c/I_s \leq 10 \dots (1)$$

45 en la que  $I_s$  quiere decir la intensidad máxima del pico de difracción de óxidos de tipo espinela en la película de óxido, que se obtiene mediante DRX. El símbolo  $I_c$  es la intensidad máxima del pico de difracción de  $Cr_2O_3$  en la película de óxido. La intensidad máxima del pico de difracción al que se hace referencia en esta descripción corresponde, para los óxidos de tipo espinela, a la intensidad sobre el plano (311), y corresponde, para el  $Cr_2O_3$ , a la intensidad sobre el plano (104). Generalmente, la relación volumétrica de cada uno de los óxidos se determina por integración de las intensidades de pico. Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, si la película de óxido satisface la Fórmula (1) definida por la relación de intensidad máxima del pico de difracción, el acero ferrítico resistente al calor presenta una excelente absorptividad fotoselectiva.

50 Se define que  $IR1 = I_c/I_s$ . Si  $IR1$  es inferior a 0,010, la relación de  $Cr_2O_3$  en la película de óxido es excesivamente baja. Por lo tanto, la absorptividad fotoselectiva disminuye. En particular, la reflectancia en la parte de alta longitud de onda disminuye. Además, la resistencia a la oxidación del acero ferrítico resistente al calor disminuye.

55 Por otro lado, si  $IR1$  excede de 10, la relación de  $Cr_2O_3$  en la película de óxido es excesivamente alta. En este caso, aunque la resistencia a la oxidación del acero ferrítico resistente al calor aumenta, la absorptividad fotoselectiva disminuye notablemente.

60 Si  $IR1$  satisface la Fórmula (1), el acero ferrítico resistente al calor es propenso a absorber la luz, y es menos propenso a disipar el calor. Específicamente, la reflectancia en la parte de baja longitud de onda disminuye, y la reflectancia sobre las partes de alta longitud de onda aumenta. El límite inferior de  $IR1$  preferentemente es superior a 0,010, más preferentemente de 0,020, y aún más preferentemente de 0,050. El límite superior de  $IR1$  preferentemente es inferior a 10, más preferentemente de 7, y aún más preferentemente de 5.



Para la película de óxido de acuerdo con esta forma de realización, el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preferentemente es inferior. Si el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es alto, la reflectancia de la luz (ondas electromagnéticas) en la parte de baja longitud de onda de la película de óxido aumenta, y la reflectancia de la luz en la parte de alta longitud de onda disminuye. Es decir, la absorptividad fotoselectiva de la película de óxido disminuye. Por lo tanto, el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preferentemente es inferior.

Más específicamente, la película de óxido del acero ferrítico resistente al calor satisface la Fórmula (2):

$$I_h / (I_s + I_c) \leq 0,05 \dots (2)$$

en la que  $I_h$  es la intensidad máxima del pico de difracción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la película de óxido. La intensidad máxima del pico de difracción a la que se hace referencia en esta descripción corresponde, para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a la intensidad en el plano (104). Generalmente, la relación volumétrica de cada uno de los óxidos se determina integrando las intensidades de pico. Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, si la película de óxido satisface la Fórmula (2) definida por la relación de intensidad máxima del pico de difracción, el acero ferrítico resistente al calor presenta una absorptividad fotoselectiva excelente.

Se define que  $IR_h = I_h / (I_s + I_c)$ . Si  $IR_h$  es 0,05 o inferior, la relación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la película de óxido es suficientemente baja. Por lo tanto, el acero ferrítico resistente al calor es propenso a absorber la luz, y menos propenso a disipar el calor. Específicamente, la reflectancia en la parte de baja longitud de onda disminuye, y la reflectancia en la parte de alta longitud de onda aumenta. El límite inferior de  $IR_h$  23 preferentemente es inferior a 0,05, más preferentemente de 0,010, y aún más preferentemente de 0,005.

La película de óxido de acuerdo con esta forma de realización puede contener  $\text{FeO}$  (wustita). La wustita es menos propensa a aparecer sobre la superficie de la película de óxido, puesto que se forma en el lado de material de base en comparación con la magnetita, que es un óxido de tipo espinela. Es decir, la wustita es menos propensa a formarse en la capa más externa de la película de óxido. Por lo tanto, la wustita esencialmente no ejerce influencia sobre la absorptividad fotoselectiva. Por lo tanto, la película de óxido puede contener o no necesita contener wustita.

[Método de producción]

Se explica un ejemplo de un método para producir el acero ferrítico resistente al calor de acuerdo con esta forma de realización.

El método para producir el acero ferrítico resistente al calor de acuerdo con esta forma de realización incluye una etapa de preparación del material de base (etapa de preparación del material de base) y una etapa de oxidación del material de base preparado para formar la película de óxido sobre el material de base (etapa de oxidación). A continuación, se describen en detalle la etapa de preparación del material de base y la etapa de oxidación.

[Etapa de preparación del material de base]

Se prepara un material de partida que tiene la composición química descrita anteriormente. El material de partida puede ser una losa, una floración, o un tocho producido por el proceso de colada continua (incluyendo la colada de ronda continua). Además, el material de partida puede ser un tocho producido por el trabajo en caliente un lingote producido por el proceso de fabricación de un lingote, o puede ser un tocho producido por el trabajo en caliente de una losa o floración.

El material de partida preparado se cargó en un horno de calentamiento o un pozo de remojo, y se calienta. El material de partida calentado se trabaja en caliente para producir el material de base. Por ejemplo, como trabajo en caliente, se lleva a cabo el proceso de Mannesmann. Específicamente, el material de partida se lamina por perforación usando una máquina de perforación para formar un tubo de material. A continuación, el material de partida se lamina por alargamiento y se dimensiona usando un laminador de mandril y un laminador de acabado para producir el material de base en forma de tubería de acero sin costuras. Como trabajo en caliente, para producir el material de base se pueden llevar a cabo el proceso de extrusión en caliente o el proceso de forja en caliente. Según sea necesario, el material de base producido por el trabajo en caliente se puede someter a un tratamiento térmico, o se puede someter a trabajo en frío. El trabajo en frío es, por ejemplo, la laminación en frío o el estirado en frío. Con la etapa descrita anteriormente, se produce el material de base en forma de tubos sin costuras.

El material de base puede ser una plancha de acero. En este caso, se produce el material de base que se utiliza como una plancha de acero mediante el trabajo en caliente del material de partida. Además, por el trabajo en caliente se puede producir el material de base utilizado como una barra de acero. Además, por soldadura de una plancha de acero se puede producir el material de base utilizado como un tubo de acero soldado.

[Etapa de oxidación]

A continuación, la película de óxido se forma sobre el material de base producido. La película de óxido se produce,

por ejemplo, por el método descrito a continuación.

El material de base se somete a tratamiento de oxidación. El tratamiento de oxidación se lleva a cabo en una atmósfera gaseosa, por ejemplo, gas mixto o gas de combustión. La temperatura del tratamiento de oxidación preferible es de 1150 °C o inferior, y un tiempo de tratamiento de oxidación es de 3 horas o inferior.

Si la temperatura del tratamiento de oxidación es demasiado alta, la relación de los óxidos de tipo espinela en la película de óxido aumenta en exceso, y la proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  disminuye demasiado. Si la temperatura del tratamiento de oxidación es demasiado baja, la película de óxido se forma de manera desigual sobre el material de base, y en algunos casos, la película de óxido no puede cubrir el material de base. Por esta razón, la absorptividad fotoselectiva disminuye. Por lo tanto, la temperatura preferida del tratamiento de oxidación es de 500 °C a 1150 °C.

Preferentemente, al controlar la atmósfera gaseosa del tratamiento de oxidación, y modificar la estructura de la película de óxido, se puede obtener una película de óxido que satisface la fórmula (2). Más específicamente, la presión parcial de oxígeno  $p\text{O}_2$  (atm) en la atmósfera gaseosa del tratamiento de oxidación satisface la Fórmula (3).

$$p\text{O}_2 \leq 2,76 \times 10^{15} \times \exp\{-493,6 \times 10^3 / (RT)\} \dots (3)$$

Si  $p\text{O}_2$  satisface la Fórmula (3), la presión parcial de oxígeno en la atmósfera gaseosa se vuelve termodinámicamente más baja que la presión parcial de oxígeno necesaria para la formación estable de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Por lo tanto, se restringe la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En el caso en el que se consideren las fluctuaciones de la composición causadas por un flujo de gas en las fluctuaciones de la atmósfera gaseosa y de la composición debido al estado de combustión, aún más preferentemente, la presión parcial de oxígeno  $p\text{O}_2$  satisface la Fórmula (4).

$$p\text{O}_2 \leq 1,00 \times 10^{14} \times \exp\{-493,6 \times 10^3 / (RT)\} \dots (4)$$

Con respecto a la atmósfera gaseosa del tratamiento de oxidación, por ejemplo, se puede controlar la relación aire-combustible del gas de combustión. En concreto, si se controla la relación aire-combustible, cambia la composición del gas en la atmósfera gaseosa. En base a la composición del gas en la atmósfera gaseosa del tratamiento de oxidación, se determina la presión parcial de oxígeno. En base a la composición del gas, se puede calcular la presión parcial de oxígeno usando, por ejemplo, el software de cálculo termodinámico "MALT-2 para WIN".

Como combustible, se puede utilizar gas natural, metano, propano, butano, o similares. Además, se puede utilizar un gas mixto, tal como  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$ . Además, se puede utilizar una atmósfera gaseosa del tratamiento de oxidación en la que se mezclan estos gases.

Se puede llevar a cabo un tratamiento de oxidación que se duplica como tratamiento de normalización (normalización). En este caso, se normaliza el material de base laminado en frío. La temperatura preferible del tratamiento de oxidación en este caso es de 900 °C o superior. El tiempo del tratamiento de oxidación preferentemente es de 30 minutos o inferior, más preferentemente 20 minutos o inferior. Si la temperatura del tratamiento de oxidación es demasiado alta y un tiempo de tratamiento de oxidación es demasiado largo, la película de óxido se vuelve excesivamente gruesa. En este caso, la adhesividad entre la película de óxido y material de base disminuye, y la película de óxido a veces se despegga. Por esta razón, la absorptividad fotosensible del acero ferrítico resistente al calor disminuye.

Se puede llevar a cabo el tratamiento de la oxidación que se duplica como tratamiento de templado (recocido a baja temperatura). En este caso, el material de base normalizado se somete al tratamiento de oxidación que se duplica como tratamiento de templado. En este caso, la temperatura del tratamiento de oxidación preferible es de 650 a 850 °C, y un tiempo de tratamiento de oxidación preferible es de 2 horas o inferior.

El tratamiento de oxidación se puede llevar a cabo después del tratamiento de normalización y el tratamiento de templado. En este caso, es preferible que la estructura del material de base formada por el tratamiento de normalización y el tratamiento de templado no modifique sus propiedades. Por esta razón, la temperatura preferible del tratamiento de oxidación no es superior a la temperatura del tratamiento de templado. Dado que la temperatura del tratamiento de oxidación es tan baja que no es más alta que la temperatura del tratamiento de templado, la velocidad de oxidación es baja. Por lo tanto, el tiempo de tratamiento de oxidación puede ser largo. Sin embargo, teniendo en cuenta la productividad, el tiempo de tratamiento de oxidación preferible es de 3 horas o inferior.

La película de óxido se puede formar sobre toda la superficie del material de base. Sin embargo, la película de óxido se puede formar solamente sobre la superficie que se requiere que sea excelente en cuanto a la absorptividad fotoselectiva, tal como la superficie periférica exterior de un tubo, que es el material de base.

El tratamiento de oxidación descrito anteriormente se puede realizar una vez o varias veces. Después de cada etapa del tratamiento de normalización, del tratamiento de templado, y del tratamiento de oxidación, el enderezamiento o similar se puede realizar mecánicamente. En caso de que se pegue aceite o suciedad a la superficie de la película de óxido formada sobre el material de base, incluso si se lleva a cabo el tratamiento de desengrasado o limpieza, no

se modifican las propiedades de película de óxido.

En el tratamiento de oxidación descrito anteriormente, la composición de la película de óxido se puede cambiar al controlar la concentración de gas de combustión. Siguiendo las etapas descritas anteriormente, se puede producir el

En la etapa de tratamiento de oxidación descrita anteriormente, si se forma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) sobre la capa más externa de la película de óxido como resultado de que la presión parcial de oxígeno pO<sub>2</sub> en la atmósfera gaseosa del tratamiento de oxidación no satisface la Fórmula (3), el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) se puede eliminar por tratamiento de granallado. Incluso en este caso, se forma la película de óxido que contiene magnetita, óxidos de tipo espinela, y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de esta forma de realización.

Ejemplo 1

Se produjeron aceros ferríticos resistentes al calor que tienen diferentes composiciones químicas, y se examinó su absorptividad fotoselectiva.

[Método de examen]

Se fundieron aceros ferríticos resistentes al calor de n.º de acero de 1 a 9 que tienen las composiciones químicas que se indican en la Tabla 1 para producir lingotes.

[Tabla 1]

TABLA 1

| Acero N° | Composición química (% en masa, siendo el resto Fe e impurezas) |      |      |       |        |        |         |      |                        |
|----------|---|------|------|-------|--------|--------|---------|------|------------------------|
|          | C   | Si   | Mn   | P     | S      | Cr     | Al sol. | N    | Otros                  |
| 1        | 0,11  | 0,32 | 0,41 | 0,011 | 0,003  | 9,4    | 0,01    | 0,04 | -                      |
| 2        | 0,11  | 0,25 | 0,4  | 0,015 | <0,001 | 8,9    | <0,01   | 0,04 | 0,2 V, 0,9 Mo          |
| 3        | 0,04  | 0,34 | 0,54 | 0,011 | 0,002  | 9,2    | <0,01   | 0,05 | 2 Co, 2,4 W            |
| 4        | 0,08  | 0,21 | 0,56 | 0,023 | 0,002  | 9,1    | 0,03    | 0,01 | 0,02 Nd, 2,9 W, 0,2 Ni |
| 5        | 0,04  | 1,12 | 0,14 | 0,029 | 0,001  | 13,2   | 0,08    | 0,02 | 0,6 Nb                 |
| 6        | 0,1   | 0,24 | 0,35 | 0,016 | <0,001 | 9,2    | <0,01   | 0,05 | 0,2 V, 0,4 Mo, 1,8 W   |
| 7        | 0,18  | 0,35 | 1,08 | 0,008 | 0,005  | 8,3    | 0,03    | 0,01 | 2,5 Re, 0,14 Ti        |
| 8        | 0,11  | 0,16 | 0,45 | 0,013 | 0,001  | 15,4 * | 0,02    | 0,02 | 1,6 Cu, 1,5 Mo, 1,3 Ni |
| 9        | 0,09  | 0,21 | 0,42 | 0,015 | 0,001  | 7,0 *  | 0,04    | 0,01 | 2,1 W, 0,15V           |

\* Indica la desviación del intervalo especificado en la presente invención

Haciendo referencia a la Tabla 1, para los aceros de n.º de acero de 1 a 7, la composición química del material de base estaba dentro del intervalo de la composición química de la presente invención. Por otra parte, para los aceros de n.º de acero 8 y 9, la composición química del material de base estaba fuera del intervalo de composición química de la presente invención. Específicamente, el contenido de Cr del acero n.º 8 excede el límite superior del contenido de Cr del material de base de la presente invención. El contenido de Cr del acero n.º 9 era menor que el límite inferior del contenido de Cr del material de base de la presente invención.

Cada uno de los lingotes producidos se laminó en caliente y en frío para producir un material de base. En este ejemplo, el material de base era una plancha de acero. El material de base producido se sometió a tratamiento de oxidación en diversas condiciones para formar una película de óxido sobre la superficie del material de base. La Tabla 2 proporciona el n.º de acero utilizado en cada uno de los n.º de ensayos y las condiciones de tratamiento de oxidación.

[Tabla 2]

TABLA 2

| Ensayo n.º | Acero n.º | Tratamiento de oxidación | Película de óxido   |  | Relación de intensidad máxima del pico de difracción |             | Reflectancia (%)   |        |
|------------|-----------|--------------------------|---------------------|--|--|-------------|--------------------|--------|
|            |           |                          | Temperatura* tiempo | Composición química (%)                  | Óxidos   | IR1 = Ic/Is | IRh = Ih/(Is + Ic) | 0,5 µm |
| 1          | 1         | 1050 °C x 10 min         | Fe: 50, Cr: 46      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,333  | <0,005      | 8                  | 60     |
| 2          | 1         | 1050 °C x 10 min         | Fe: 95, Cr: 3       | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,008 *  | <0,005      | 2                  | 33     |
| 3          | 2         | 1050 °C x 10 min         | Fe: 72, Cr: 25      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,111  | <0,005      | 4                  | 65     |

| Ensayo n.º | Acero n.º | Tratamiento de oxidación | Película de óxido  |   | Relación de intensidad máxima del pico de difracción |         | Reflectancia (%) |      |
|------------|-----------|--------------------------|--------------------|---|--|---------|------------------|------|
|            |           |                          | Fe: 88, Cr: 8      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,025  | <0,005  | 3                | 46   |
| 4          | 2         | 750 °C x 60 min          | Fe: 88, Cr: 8      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,025  | <0,005  | 3                | 46   |
| 5          | 2         | 600 °C x 60 min          | Fe: 76, Cr: 22     | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,526  | <0,005  | 6                | 62   |
| 6          | 2         | 1050 °C x 30 min         | Fe: 80, Cr: 16     | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,074  | <0,005  | 4                | 58   |
| 7          | 3         | 1050 °C x 10 min         | Fe: 82, Cr: 17     | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,119  | <0,005  | 6                | 55   |
| 8          | 4         | 780 °C x 45 min          | Fe: 72, Cr: 25     | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,064  | <0,005  | 4                | 48   |
| 9          | 5         | 1120 °C x 5 min          | Fe: 78, Cr: 20     | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,526  | <0,005  | 6                | 46   |
| 10         | 7         | 730 °C x 30 min          | Fe: 27, Cr: 70     | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 6,667  | <0,005  | 9                | 65   |
| 11         | 4         | 1070 °C x 10 min         | Fe: 96, Cr: 4      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,015  | 0,079 * | 8                | 35   |
| 12         | 6         | 1060 °C x 10 min         | Fe: 96, Cr: 3      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,013  | 0,058 * | 8                | 37   |
| 13         | 6         | 1160 °C x 15 min         | Fe: 98, Cr: 1 *    | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,007 *  | <0,005  | 4                | 14 * |
| 14         | 8 *       | 1060 °C x 10 min         | Fe: 10, Cr: 88 *   | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 25,000 *   | <0,005  | 19 *             | 20 * |
| 15         | 9 *       | 1060 °C x 10 min         | Fe: 98, Cr: <0,1 * | Espinela  | <0,001 *   | <0,005  | 4                | 10 * |

\* Indica la desviación del intervalo especificado en la presente invención.

Haciendo referencia a la Tabla 2, para los n.º de ensayo 1 a 3, 6, 7, 9, y 11 a 15, se realizó el tratamiento de oxidación que se duplica como tratamiento de normalización. Específicamente, el tratamiento de oxidación se llevó a cabo bajo unas condiciones de temperatura del tratamiento de oxidación de 900 a 1160 °C y un tiempo de tratamiento de oxidación de 30 minutos o inferior.

La presión parcial de oxígeno pO<sub>2</sub> en una atmósfera gaseosa en el tratamiento de oxidación de cada n.º de ensayo no satisfacía la Fórmula (3). Por lo tanto, en relación con el n.º de ensayo 1 a 3, 6, 7, 9, y 13 a 15, después del tratamiento de oxidación, la superficie de la película de óxido se molió fina por granallado para eliminar las hematitas. Por otro lado, para los n.º de ensayo 11 y 12, no se realizó granallado.

Para los n.º de ensayo 4, 8, y 10, se realizó el tratamiento de oxidación que se duplica como tratamiento de templado. Específicamente, el tratamiento de oxidación se llevó a cabo bajo unas condiciones de temperatura del tratamiento de oxidación de 650 a 850 °C y un tiempo de tratamiento de oxidación de 2 horas o inferior. Para el ensayo n.º 5, se llevó a cabo el tratamiento de oxidación suponiendo que el tratamiento de oxidación después del tratamiento de normalización y del tratamiento de templado. Específicamente, el tratamiento de oxidación se llevó a cabo bajo unas condiciones de temperatura del tratamiento de oxidación de 600 °C y un tiempo de tratamiento de oxidación de 60 minutos.

Como se ha descrito anteriormente, la presión parcial de oxígeno pO<sub>2</sub> en una atmósfera gaseosa en el tratamiento de oxidación de cada n.º de ensayo no satisfacía la Fórmula (3). Por lo tanto, también para los n.º de ensayo 4, 5, 8 y 10, después del tratamiento de oxidación, se realizó el granallado para moler la superficie de la película delgada de óxido, con lo que se eliminaron las hematitas.

[Análisis de la composición química de la película de óxido]

La composición química de la película de óxido de cada n.º de ensayo se midió por el método descrito a continuación. A partir de la plancha de acero de cada n.º de ensayo, se tomaron muestras de un espécimen de ensayo que incluye la película de óxido. De la muestra de ensayo, sobre la superficie de película de óxido, se analizó la composición química de la película de óxido por EDX. A continuación, se determinaron las composiciones de los elementos detectados excluyendo el oxígeno y el carbono. La Tabla 2 muestra la composición química de la película de óxido producida para cada n.º de ensayo.

[Identificación de óxidos que forman la película de óxido]

La estructura de la película de óxido de cada n.º de ensayo se identificó por el método descrito a continuación. A partir de la plancha de acero de cada n.º de ensayo, se tomaron muestras de un espécimen de ensayo que incluye la película de óxido. En la superficie sobre la que se forma la película de óxido, se identificaron los óxidos que forman la película de óxido mediante DRX. En la DRX, se utilizó una bombilla de Co. Los óxidos identificados se dan en la Tabla 2.

Además, a partir del espectro obtenido de difracción de rayos X, se midieron la intensidad máxima del pico de difracción  $I_s$  de óxidos de tipo espinela, la intensidad máxima del pico de difracción  $I_c$  de  $Cr_2O_3$ , y la intensidad máxima del pico de difracción  $I_h$  de hematita. Usando la  $I_s$ ,  $I_c$ , y  $I_h$  obtenidas, se determinaron  $IR1$  ( $= I_c/I_s$ ) e  $IRh$  ( $= I_h/(I_s + I_c)$ ). La  $IR1$  e  $IRh$  determinadas se dan en la Tabla 2.

[Ensayo de evaluación de absorptividad fotoselectiva]

La absorptividad fotoselectiva de la plancha de acero de cada n.º de ensayo se evaluó por el ensayo de evaluación que se describe a continuación. Se midieron la reflectancia en la parte de baja longitud de onda (longitud de onda: 0,3 a 1,0  $\mu m$ , región visible al infrarrojo cercano) de cada n.º de ensayo y la reflectancia en la parte de alta longitud de onda (longitud de onda: 2,5 a 25  $\mu m$ , región del infrarrojo mediano al infrarrojo lejano). En concreto, para la reflectancia en la parte de baja longitud de onda, se midió la reflectancia de la luz que tiene una longitud de onda de 0,5  $\mu m$  usando un dispositivo de UV-Vis (espectrofotómetro Cary 4000 fabricado por Varian Inc.). Para la reflectancia en la parte de alta longitud de onda, se midió la reflectancia de la luz que tiene una longitud de onda de 10  $\mu m$  usando un dispositivo de FT-IR (Varian espectrómetro de 670-IR fabricado por Varian Inc.).

Para la luz en la parte de baja longitud de onda, se requiere una alta absorptividad. Por lo tanto, en la parte de baja longitud de onda, es preferible una reflectancia más baja. Por otro lado, para la luz en la parte de alta longitud de onda, se requiere baja radiactividad. Por lo tanto, en la parte de alta longitud de onda, es preferible una mayor reflectancia. En este ejemplo, en el caso en el que la reflectancia en la parte de baja longitud de onda (luz que tiene una longitud de onda de 0,5  $\mu m$ ) es del 10 % o inferior, y la reflectancia en la parte de alta longitud de onda (luz que tiene una longitud de onda de 10  $\mu m$ ) es del 30 % o superior, se evaluó que "la absorptividad fotoselectiva es alta". Por otro lado, en el caso en que la reflectancia en la parte de alta longitud de onda o la reflectancia en la parte de baja longitud de onda no cumplen con la condición descrita anteriormente, se evaluó que "la absorptividad fotoselectiva es baja".

[Resultados del ensayo]

La Tabla 2 proporciona los resultados de los ensayos. El término "espinela" en la columna "óxidos" en la Tabla 2 significa que la película de óxido del n.º de ensayo correspondiente contiene óxidos de tipo espinela. Los términos "espinela,  $Cr_2O_3$ " significan que la película de óxido contiene óxidos de tipo espinela y  $Cr_2O_3$ . Los términos "espinela,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ " significan que la película de óxido contiene óxidos de tipo espinela,  $Cr_2O_3$ , y  $Fe_2O_3$ .

Haciendo referencia a la Tabla 2, para los n.º de ensayo 1 a 12, la composición química del material de base estaba dentro del intervalo de la presente invención, y la composición química de la película de óxido estaba dentro del intervalo de la presente invención para los n.º de ensayo 1 y 3 a 10. Además, la película de óxido contenía óxidos de tipo espinela y similares, y  $Cr_2O_3$ . Por lo tanto, la reflectancia en la parte de baja longitud de onda era del 10 % o inferior, la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era del 30 % o superior, y se expuso una absorptividad fotoselectiva excelente.

Además, los n.º de ensayo 1 y 3 a 12 satisfacían la Fórmula (1). Por lo tanto, la absorptividad fotoselectiva, especialmente, la reflectancia en la parte de alta longitud de onda fue de hasta el 35 % o superior. Por otra parte, el ensayo n.º 2 no satisface la Fórmula (1), de modo que la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era del 35 % o inferior. Para el ensayo n.º 2, los óxidos de tipo espinela contenían mucho Cr, y la relación de  $Cr_2O_3$  era baja. Por lo tanto, se piensa que la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era baja en comparación con los n.º de ensayo 1 y 3 a 12.

Además, los n.º de ensayo 1 y 3 a 10 satisfacen la Fórmula (2). Por lo tanto, la absorptividad fotoselectiva, especialmente, la reflectancia en la parte de alta longitud de onda fue de hasta el 40 % o superior. Por otro lado, los n.º de ensayo 11 y 12 no satisfacían la Fórmula (2), de modo que la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era inferior al 40 %. En las películas de óxido de los n.º de ensayo 11 y 12, la relación del contenido de  $Fe_2O_3$  al contenido de óxidos de tipo espinela y  $Cr_2O_3$  era alta. Por lo tanto, se piensa que la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era baja en comparación con los n.º de ensayo 1 y 3 a 10.

Para el ensayo n.º 13, la composición química del material de base estaba dentro del intervalo de la presente invención. Sin embargo, el contenido de Cr de la película de óxido era inferior al límite inferior de la presente invención, y  $IR1$  no satisfacía la Fórmula (1). Como resultado, la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era baja, y la absorptividad fotoselectiva era baja. Para el ensayo n.º 13, la temperatura del tratamiento de oxidación era

alta. Por lo tanto, se cree que la relación de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la película de óxido era baja, y como consecuencia, la absorptividad fotoselectiva era baja.

5 Para el ensayo n.º 14, el contenido de Cr del material de base excede el límite superior de la presente invención. Por lo tanto, la composición química de la película de óxido estaba fuera del intervalo de la presente invención. Específicamente, el contenido de Fe en la película de óxido era inferior al límite inferior de la presente invención, y el contenido de Cr supera el límite superior de la presente invención. Además, IR1 supera el límite superior de la Fórmula (1). Por lo tanto, la reflectancia en la parte de baja longitud de onda excede el 10 %, la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era inferior al 30 %, y la absorptividad fotoselectiva era baja. Se cree que la absorptividad fotoselectiva era baja debido a que la relación de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la película de óxido era demasiado alta.

15 Para el ensayo n.º 15, el contenido de Cr del material de base era inferior al límite inferior de la presente invención. Por lo tanto, el contenido de Fe en la película de óxido excede el límite superior de la presente invención, y el contenido de Cr era inferior al límite inferior de la presente invención. Además, IR1 era inferior al límite inferior de la Fórmula (1). Por lo tanto, la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era inferior al 30 %, y la absorptividad fotoselectiva era baja. Se cree que el acero era propenso a disipar el calor debido a que la relación de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la película de óxido era demasiado baja.

20 Ejemplo 2

Se produjeron aceros ferríticos resistentes al calor que tienen diferentes composiciones químicas, y se examinó su absorptividad fotoselectiva.

[Método de examen]

25 Se fundieron aceros ferríticos resistentes al calor de n.º de acero 10 a 20 que tienen las composiciones químicas que se indican en la Tabla 3 para producir lingotes.

[Tabla 3]

TABLA 3

| Acero N° | Composición química (% en masa, siendo el resto Fe e impurezas) |        |      |       |        |        |         |      |                                  |
|----------|---|--------|------|-------|--------|--------|---------|------|----------------------------------|
|          | C   | Si     | Mn   | P     | S      | Cr     | Al sol. | N    | Otros                            |
| 10       | 0,11  | 0,32   | 0,41 | 0,011 | 0,003  | 9,4    | 0,01    | 0,04 | -                                |
| 11       | 0,11  | 0,25   | 0,40 | 0,015 | <0,001 | 8,9    | <0,01   | 0,04 | 0,2 V, 0,9 Mo                    |
| 12       | 0,08  | 0,15   | 0,48 | 0,009 | 0,002  | 9,0    | 0,02    | 0,03 | 0,5 Mo, 1,9 W, 0,06 Nb, 0,004 B  |
| 13       | 0,08  | 0,25   | 0,49 | 0,011 | 0,004  | 9,1    | 0,02    | 0,01 | 2,8 Ta, 2,6 Co, 0,05 Zr, 0,02 Ca |
| 14       | 0,06  | 0,14   | 0,32 | 0,011 | 0,001  | 8,6    | 0,01    | 0,09 | 0,03 Nd                          |
| 15       | 0,03  | 0,75   | 0,14 | 0,029 | 0,001  | 9,5    | 0,08    | 0,02 | 0,2 Ti, 0,5 Nb                   |
| 16       | 0,08  | 0,27   | 0,51 | 0,013 | <0,001 | 9,1    | <0,01   | 0,08 | 2,2 Re, 0,02 Mg                  |
| 17       | 0,18  | 0,35   | 1,08 | 0,008 | 0,005  | 8,3    | 0,03    | 0,01 | 2,5 W, 0,3 Hf                    |
| 18       | 0,11  | 0,19   | 0,65 | 0,012 | 0,001  | 11,6   | 0,02    | 0,03 | 0,3 Ni, 1,5 Cu                   |
| 19       | 0,11  | 0,16   | 0,45 | 0,013 | 0,001  | 15,4 * | 0,02    | 0,02 | 1,6 Cu., 1,5 Mo, 1,3 Ni          |
| 20       | 0,15  | 2,12 * | 1,12 | 0,012 | 0,002  | 8,4    | 0,01    | 0,01 | 0,9 W, 0,18 V                    |

\* Indica la desviación del intervalo especificado en la presente invención

35 Haciendo referencia a la Tabla 3, para los aceros de n.º de acero 10 a 18, la composición química del material de base estaba dentro del intervalo de la composición química de la presente invención. Por otra parte, para los aceros de n.º de acero 19 y 20, la composición química del material de base estaba fuera del intervalo de la composición química de la presente invención. Específicamente, el contenido de Cr del acero n.º 10 excede el límite superior de contenido de Cr del material de base de la presente invención. El contenido de Si del acero n.º 11 excede el límite superior del contenido de Si del material de base de la presente invención.

40 De cada uno de los lingotes producidos, se produjo un material de base (plancha de acero) como en el Ejemplo 1. El material de base producido se sometió a tratamiento de oxidación en diversas condiciones para formar una película de óxido sobre la superficie del material de base. La Tabla 4 muestra el n.º acero utilizado en cada uno de los n.º de ensayo y las condiciones de tratamiento de oxidación.

[Tabla 4]

TABLA 4

| Ensayo n.º | Acero n.º | Tratamiento de oxidación |                         |                         | Película de óxido   |   | Relación de intensidad máxima del pico de difracción |  | Reflectancia (%) |       |
|------------|-----------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|---|--|--|------------------|-------|
|            |           | Temperatura* tiempo      | pO <sub>2</sub> (atm)   | P <sub>ref</sub> (atm)  | Composición química | Óxidos  | IR1 = I <sub>c</sub> /I <sub>s</sub>                 | IRh = I <sub>h</sub> /(I <sub>s</sub> + I <sub>c</sub> ) | 0,5 µm           | 10 µm |
| 21         | 10        | 1020 °C x 30 min         | 2,5 x 10 <sup>-12</sup> | 3,2 x 10 <sup>-5</sup>  | Fe: 70, Cr: 28      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 1,111  | <0,005   | 6                | 62    |
| 22         | 11        | 1050 °C x 10 min         | 6,5 x 10 <sup>-12</sup> | 9,0 x 10 <sup>-5</sup>  | Fe: 71, Cr: 26      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 1,053  | <0,005   | 5                | 64    |
| 23         | 11        | 1050 °C x 10 min         | 3,5 x 10 <sup>-7</sup>  | 9,0 x 10 <sup>-5</sup>  | Fe: 88, Cr: 10      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,222  | 0,02   | 9                | 50    |
| 24         | 11        | 1050 °C x 10 min         | 5,8 x 10 <sup>-1</sup>  | 9,0 x 10 <sup>-5</sup>  | Fe: 94, Cr: 4       | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,111  | 0,25 *   | 9                | 35    |
| 25         | 12        | 1060 °C x 10 min         | 4,6 a 10 <sup>-6</sup>  | 1,3 x 10 <sup>-4</sup>  | Fe: 75, Cr: 21      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,526  | <0,005   | 6                | 62    |
| 26         | 12        | 720 °C x 60 min          | 3,9 x 10 <sup>-19</sup> | 3,0 x 10 <sup>-11</sup> | Fe: 82, Cr: 17      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,083  | 0,008  | 4                | 58    |
| 27         | 13        | 1050 °C x 10 min         | 8,6 x 10 <sup>-11</sup> | 9,0 x 10 <sup>-5</sup>  | Fe: 85, Cr: 12      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,040  | <0,005   | 6                | 55    |
| 28         | 13        | 620 °C x 100 min         | 4,2 x 10 <sup>-10</sup> | 3,7 x 10 <sup>-14</sup> | Fe: 93, Cr: 3       | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,167  | 0,06 *   | 10               | 38    |
| 29         | 13        | 620 °C x 100 min         | 6,5 x 10 <sup>-21</sup> | 3,7 x 10 <sup>-14</sup> | Fe: 80, Cr: 16      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,077  | <0,005   | 6                | 60    |
| 30         | 14        | 980 °C x 5 min           | 3,2 x 10 <sup>-9</sup>  | 7,3 x 10 <sup>-5</sup>  | Fe: 81, Cr: 17      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,053  | <0,005   | 6                | 57    |
| 31         | 15        | 1150 °C x 3 min          | 1,2 x 10 <sup>-11</sup> | 2,1 x 10 <sup>-3</sup>  | Fe: 88, Cr: 8       | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,033  | <0,005   | 7                | 51    |
| 32         | 16        | 1080 °C x 15 min         | 8,4 x 10 <sup>-11</sup> | 2,4 x 10 <sup>-4</sup>  | Fe: 77, Cr: 20      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,250  | <0,005   | 6                | 62    |
| 33         | 17        | 1050 °C x 10 min         | 2,5 x 10 <sup>-12</sup> | 9,0 x 10 <sup>-5</sup>  | Fe: 67, Cr: 28      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 1,500  | <0,005   | 5                | 64    |
| 34         | 18        | 1100 °C x 8 min          | 3,4 x 10 <sup>-11</sup> | 4,6 x 10 <sup>-4</sup>  | Fe: 80, Cr: 17      | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0,074  | <0,005   | 5                | 58    |
| 35         | 19*       | 1050 °C x 15 min         | 2,5 x 10 <sup>-12</sup> | 9,0 x 10 <sup>-5</sup>  | Fe: 17, Cr: 80*     | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 6,250  | <0,005   | 16*              | 28*   |
| 36         | 20*       | 1000 °C x 10 min         | 3,4 x 10 <sup>-14</sup> | 4,6 x 10 <sup>-4</sup>  | Fe: 20, Cr: 62*     | Espinela, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 2,250  | <0,005   | 9                | 25*   |

\* Indica la desviación del intervalo especificado en la presente invención.

Haciendo referencia a la Tabla 4, para los n.º de ensayo 21 a 25, 27, 30, y 32 a 36, un tratamiento de oxidación que se duplica se realizó como tratamiento de normalización. Específicamente, el tratamiento de oxidación se llevó a cabo bajo unas condiciones de temperatura del tratamiento de oxidación de 980 a 1100 °C y un tiempo de tratamiento de oxidación de 30 minutos o inferior. Para el ensayo n.º 31, un tratamiento de oxidación que se duplica se llevó a cabo como tratamiento de recocido. Específicamente, el tratamiento de oxidación se llevó a cabo bajo unas condiciones de temperatura del tratamiento de oxidación de 1150 °C y un tiempo de tratamiento de oxidación de 3 minutos.

Para el ensayo n.º 26, el tratamiento de oxidación que se duplica se realizó como tratamiento de templado. Específicamente, el tratamiento de oxidación se llevó a cabo bajo unas condiciones de temperatura del tratamiento de oxidación de 720 °C y un tiempo de tratamiento de oxidación de 60 minutos. Para los n.º de ensayo 28 y 29, se llevó a cabo el tratamiento de oxidación a baja temperatura asumiendo el tratamiento de oxidación después del tratamiento de normalización y del tratamiento de templado. Específicamente, el tratamiento de oxidación se llevó a cabo bajo unas condiciones de temperatura del tratamiento de oxidación de 620 °C y un tiempo de tratamiento de oxidación de 100 minutos.

La presión parcial de oxígeno  $pO_2$  en la atmósfera gaseosa del tratamiento de oxidación de cada n.º de ensayo se determinó usando el software de cálculo termodinámico "MALT-2 para WIN" en función de cada composición del gas obtenido mediante el análisis de gases. Por otra parte, se definió que  $P_{ref} = 2,76 \times 10^{15} \times \exp\{-493,6 \times 10^3/(RT)\}$ , y la  $P_{ref}$  se determinó para cada n.º de ensayo. La  $pO_2$  y  $P_{ref}$  determinadas se dan en la Tabla 4.

Para los n.º de ensayo 21 a 23, 25 a 27, y 29 a 36, la presión parcial de oxígeno  $pO_2$  era inferior a la  $P_{ref}$ , y se satisfacía la Fórmula (2). Por otro lado, para los n.º de ensayo 24 y 28, la presión parcial de oxígeno  $pO_2$  era mayor que la  $P_{ref}$ , y no se satisfacía la Fórmula (2).

[Identificación de óxidos que forman la película de óxido]

La estructura de la película de óxido de cada n.º de ensayo se identificó por el mismo método que el del Ejemplo 1 (DRX). Además, a partir del espectro de difracción de rayos X obtenido, se midieron la intensidad máxima del pico de difracción  $I_s$  de los óxidos de tipo espinela, la intensidad máxima del pico de difracción  $I_c$  de  $Cr_2O_3$ , y la intensidad máxima del pico de difracción  $I_h$  de  $Fe_2O_3$ , y se determinaron IR1 y IRh. Los IR1 e IRh determinados se dan en la Tabla 4.

[Ensayo de evaluación de absorptividad fotoselectiva]

La absorptividad fotoselectiva de la plancha de acero de cada n.º de ensayo se evaluó por el mismo ensayo de evaluación que en el Ejemplo 1.

[Resultados del ensayo]

La Tabla 4 da los resultados de los ensayos.

Haciendo referencia a la Tabla 4, para los n.º de ensayo 21 a 34, la composición química del material de base y la composición química de la película de óxido estaban dentro del intervalo de la presente invención, y la película de óxido contenían óxidos de tipo espinela y  $Cr_2O_3$ . Además, para estos n.º de ensayo, IR1 satisfacía la Fórmula (1). Por lo tanto, la reflectancia en la parte de baja longitud de onda era del 10 % o inferior, la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era del 35 % o superior, y se expuso una absorptividad fotoselectiva excelente.

Además, para los n.º de ensayo 21 a 23, 25 a 27, y 29 a 34, la presión parcial de oxígeno  $pO_2$  en la atmósfera gaseosa en el momento del tratamiento de oxidación satisfacía la Fórmula (3). Por lo tanto, para las películas de óxido de estos n.º de ensayo, IRh satisfacía la Fórmula (2), y la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era más alta, siendo del 40 % o superior. Por otro lado, para los n.º de ensayo 24 y 28, la presión parcial de oxígeno  $pO_2$  no satisfacía la Fórmula (3). Por lo tanto, la reflectancia en la parte de baja longitud de onda era alta, y la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era baja en comparación con los n.º de ensayo 21 a 23, 25 a 27, y 29 a 34. En particular, la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era inferior al 40 %.

Para el ensayo n.º 35, el contenido de Cr del material de base excede el límite superior de la presente invención. Por lo tanto, la reflectancia en la parte de baja longitud de onda excede el 10 %, la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era inferior al 40 %, y la absorptividad fotoselectiva era baja. Se cree que la absorptividad fotoselectiva era baja debido a que la relación de  $Cr_2O_3$  en la película de óxido era demasiado alta.

Para el ensayo n.º 36, el contenido de Si del material de base excede el límite superior de la presente invención. Por lo tanto, la reflectancia en la parte de alta longitud de onda era inferior al 30 %, y la absorptividad fotoselectiva era baja. Se cree que el acero era propenso a disipar el calor debido a que se formaba una película de óxido que contiene mucho Si.



Lo anterior es la explicación de la forma de realización de la presente invención. La realización descrita anteriormente es meramente una ilustración para llevar a cabo la presente invención. Por lo tanto, la presente invención no se limita a la realización descrita anteriormente, y la forma de realización descrita anteriormente se puede llevar a cabo modificando según sea apropiado sin apartarse del alcance de la presente invención como se define en las reivindicaciones.

**Aplicabilidad Industrial**

El acero ferrítico resistente al calor de acuerdo con esta forma de realización se puede aplicar ampliamente a aplicaciones en las que se requiere absorptividad fotoselectiva. En particular, el acero es adecuado como material de acero para calderas de centrales eléctricas termosolares.

## REIVINDICACIONES

1. Un acero ferrítico resistente al calor que comprende:

5 un material de base que consiste en, en porcentaje en masa, C: 0,01 al 0,3 %, Si: 0,01 al 2 %, Mn: 0,01 al 2 %, P: como máximo el 0,10 %, S: como máximo el 0,03 %, Cr: 7,5 al 14,0 %, Al sol.: como máximo el 0,3 %, y N: 0,005 al 0,15 %, y opcionalmente Cu: como máximo el 5 %, Ni: como máximo el 5 %, Co: como máximo el 5 %, Ti: como máximo el 1,0 %, V: como máximo el 1,0 %, Nb: como máximo el 1,0 %, Zr: como máximo el 1,0 %, Hf: como máximo el 1,0 %, Mo: como máximo el 5 %, Ta: como máximo el 5 %, W: como máximo el 5 %, Re: como máximo el 5 %, Ca: como máximo el 0,1 %, Mg: como máximo el 0,1 %, B: como máximo el 0,1 %, metal de las tierras raras (MTR): como máximo el 0,1 %, siendo el resto Fe e impurezas, **caracterizado por**  
 10 una película de óxido que se forma sobre el material de base y cuya composición química, excluyendo el oxígeno y el carbono, contiene del 25 al 97 % de Fe y del 3 al 75 % de Cr,

15 en el que la película de óxido contiene óxidos de tipo espinela y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en el que se satisfacen las siguientes Fórmulas (1) y (2):

$$0,010 \leq I_c/I_s \leq 10 \dots(1)$$

20  $I_h/(I_s + I_c) \leq 0,05 \dots (2)$

en el que la intensidad máxima del pico de difracción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la película de óxido obtenida por difracción de rayos X es  $I_c$ , la intensidad máxima del pico de difracción de óxidos de tipo espinela en la película de óxido obtenida por difracción de rayos X es  $I_s$ , la intensidad máxima del pico de difracción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la película de óxido obtenida por difracción de rayos X es  $I_h$ .

2. Un método para producir un acero ferrítico resistente al calor según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

30 preparación de un material de base que consiste en, en porcentaje en masa, C: 0,01 al 0,3 %, Si: 0,01 al 2 %, Mn: 0,01 al 2 %, P: como máximo el 0,10 %, S: como máximo el 0,03 %, Cr: 7,5 al 14,0 %, Al sol.: como máximo el 0,3 %, y N: 0,005 al 0,15 %, y opcionalmente Cu: como máximo el 5 %, Ni: como máximo el 5 %, Co: como máximo el 5 %, Ti: como máximo el 1,0 %, V: como máximo el 1,0 %, Nb: como máximo el 1,0 %, Zr: como máximo el 1,0 %, Hf: como máximo el 1,0 %, Mo: como máximo el 5 %, Ta: como máximo el 5 %, W: como máximo el 5 %, Re: como máximo el 5 %, Ca: como máximo el 0,1 %, Mg: como máximo el 0,1 %, B: como máximo el 0,1 %, metal de las tierras raras (MTR): como máximo el 0,1 %, siendo el resto Fe e impurezas; y  
 35 formación de una película de óxido sobre el material de base mediante la oxidación del material de base a una temperatura T de 500 a 1150 °C durante 3 horas o inferior en una atmósfera gaseosa en la que una presión parcial de oxígeno  $p\text{O}_2$  (atm) satisface la Fórmula (3):

40 
$$p\text{O}_2 \leq 2,76 \times 10^{15} \times \exp\{-493,6 \times 10^3/(RT)\} \dots (3)$$

en la que R es la constante de los gases cuyas unidades son  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y T es la temperatura, cuyas unidades son K.

45 3. El uso del acero ferrítico resistente al calor según la reivindicación 1 como material para una caldera de una central eléctrica termosolar.