

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 024 473**

51 Int. Cl.:

<b>C22C 38/00</b>	(2006.01) <b>C22C 38/26</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/58</b>	(2006.01) <b>C22C 38/28</b>	(2006.01)
<b>C23C 8/10</b>	(2006.01) <b>C22C 38/30</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/76</b>	(2006.01) <b>C22C 38/32</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01) <b>C23C 8/18</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01) <b>C21D 8/10</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/06</b>	(2006.01) <b>C21D 8/02</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/20</b>	(2006.01) <b>C21D 6/00</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/22</b>	(2006.01)	
<b>C22C 38/24</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2017 PCT/JP2017/024012**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018 WO18003941**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2017 E 17820295 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2025 EP 3480331**

54 Título: **Un método para producir acero ferrítico resistente al calor y un método para producir un miembro ferrítico de transferencia de calor**

30 Prioridad:  
**29.06.2016 JP 2016128431**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.06.2025**

73 Titular/es:  
**NIPPON STEEL CORPORATION (100.00%)  
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:  
**NISHIYAMA, YOSHITAKA y  
NOGAMI, HIROSHI**

74 Agente/Representante:  
**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 3 024 473 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

Un método para producir acero ferrítico resistente al calor y un método para producir un miembro ferrítico de transferencia de calor

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de producción de un acero resistente al calor y un miembro de transferencia de calor y, más particularmente, se refiere a un método de producción de un acero ferrítico resistente al calor y un miembro ferrítico de transferencia de calor que se utilizan en un entorno de oxidación por vapor a alta temperatura o similares.

10

**Antecedentes de la técnica**

Desde el punto de vista de la supresión de las emisiones de gas CO<sub>2</sub> y de la eficiencia económica, existe una demanda para mejorar la eficiencia de la generación de energía en las centrales térmicas. Por lo tanto, existe una tendencia al aumento de la temperatura y la presión del vapor de turbina en las centrales térmicas. Los miembros de transferencia de calor que se utilizan en las centrales térmicas están expuestos a vapor a alta temperatura y alta presión durante largos periodos de tiempo. Un miembro de transferencia de calor es, por ejemplo, un tubo de caldera. Cuando se expone al vapor a alta temperatura durante un largo periodo de tiempo, se forma cascarilla de óxido sobre la superficie del miembro de transferencia de calor. Si las propiedades de resistencia a la oxidación del vapor del miembro de transferencia de calor son insuficientes, se formará una gran cantidad de cascarilla de óxido sobre la superficie del miembro de transferencia de calor. El miembro de transferencia de calor se dilata y contrae térmicamente debido al arranque y la parada de la caldera. Por lo tanto, si se forma una gran cantidad de cascarilla de óxido, la cascarilla de óxido se desprenderá y provocará una obstrucción en el tubo. Por otro lado, en caso de que se forme una gran cantidad de cascarilla de óxido, la cascarilla de óxido inhibe la conducción térmica del exterior al interior del tubo. Por lo tanto, para mantener la temperatura dentro del tubo a una temperatura elevada, será necesario aplicar una mayor cantidad de calor desde el exterior. Un aumento de la temperatura del tubo provoca una reducción de la resistencia a la fluencia. Por lo tanto, se requieren propiedades de alta resistencia a la oxidación por vapor para los miembros de transferencia de calor que se utilizan en equipos tales como calderas térmicas, turbinas o tubos de vapor.

15

20

25

30

Por ejemplo, se han desarrollado un acero austenítico resistente al calor y un acero ferrítico resistente al calor como materiales que satisfacen las exigencias relativas a dichas propiedades. Un acero austenítico resistente al calor es, por ejemplo, un acero austenítico resistente al calor con un contenido de Cr del 18 al 25 % en masa. Un acero ferrítico resistente al calor es, por ejemplo, un acero ferrítico resistente al calor con un contenido de Cr del 8 al 13 % en masa. Un acero ferrítico resistente al calor es menos caro que un acero austenítico resistente al calor. Un acero ferrítico resistente al calor también tiene un coeficiente de dilatación térmica menor y una conductividad térmica mayor que un acero austenítico resistente al calor. Por lo tanto, un acero ferrítico resistente al calor es adecuado como material para un tubo de una central térmica. Sin embargo, el contenido de Cr de un acero ferrítico resistente al calor es inferior al contenido de Cr de un acero austenítico resistente al calor. Por consiguiente, las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del acero ferrítico resistente al calor son inferiores a las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del acero austenítico resistente al calor. Por lo tanto, se necesita un acero ferrítico resistente al calor con excelentes propiedades de resistencia a la oxidación por vapor.

35

40

45

50

Se divulga un acero ferrítico resistente al calor que inhibe el desprendimiento de la cascarilla de óxido, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente japonesa n.º 11-92880 (Bibliografía de patente 1). El acero ferrítico resistente al calor divulgado en la Bibliografía de patente 1 es un acero ferrítico resistente al calor que contiene un alto contenido de Cr que forma una película de óxido sobre la superficie durante su uso, en la que se forman óxidos ultrafinos con un diámetro igual o inferior a 1 micrómetro en el límite con la película de óxido o en sus proximidades. La Bibliografía de patente 1 describe que, como resultado, mejora la adherencia entre la película de óxido y el metal base.

Se divulga un método para mejorar las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor aumentando la concentración de Cr en la superficie de un acero ferrítico resistente al calor, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2007-39745 (Bibliografía de patente 2). Según el método divulgado en la Bibliografía de patente 2, se hace que las partículas de polvo que contienen Cr se transporten a la superficie de un acero ferrítico resistente al calor que contiene Cr, y se forma una capa de óxido de Cr que tiene una alta concentración de Cr en la superficie del acero ferrítico a alta temperatura. La Bibliografía de patente 2 describe que, según este método, la resistencia a la oxidación (por vapor) de un acero ferrítico que contiene Cr puede mejorarse fácil y económicamente.

55

60

65

Se divulga un método para mejorar la resistencia a la oxidación mediante la formación de un revestimiento de óxido de Cr sobre la superficie de un acero ferrítico resistente al calor, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2013-127103 (Bibliografía de patente 3). Un método de tratamiento antioxidante para un acero ferrítico resistente al calor descrito en la Bibliografía de patente 3 incluye someter un acero ferrítico resistente al calor que contiene cromo a un tratamiento térmico en una atmósfera gaseosa con una presión parcial de oxígeno baja que consiste en una mezcla gaseosa de gas dióxido de carbono con un gas inerte para formar así un revestimiento de óxido que contiene cromo sobre la superficie del acero resistente al calor. La Bibliografía de patente 3 describe que,

según este método, la concentración de Cr en la cascarilla aumenta, y la resistencia a la oxidación del acero ferrítico resistente al calor puede mejorarse fácil y económicamente.

Se divulga un acero ferrítico resistente al calor en el que se mejoran las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor depositando Cr sobre la superficie del acero ferrítico resistente al calor, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2009-179884 (Bibliografía de patente 4). El acero ferrítico resistente al calor divulgado en la Bibliografía de patente 4 es un acero ferrítico resistente al calor que se utiliza en un entorno de vapor a alta temperatura y alta presión, y tiene en su superficie una película de óxido de Cr que se forma sometiendo el Cr que se depositó mediante un tratamiento de granallado utilizando un material granallado de Cr en polvo a un tratamiento de preoxidación. La Bibliografía de patente 4 describe que, dado que se forma una película protectora de óxidos con resistencia a la oxidación sobre el acero resistente al calor antes de utilizarlo en un entorno de oxidación, se mejoran las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del acero ferrítico resistente al calor.

#### Lista de citas

#### BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES

Bibliografía de patente 1: publicación de solicitud de patente japonesa n.º 11-92880 Bibliografía de patente 2: publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2007-39745 Bibliografía de patente 3: publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2013-127103 Bibliografía de patente 4: La publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2009-179884 US 2014/0295194 divulga un acero ferrítico resistente al calor que incluye un material base que incluye, en porcentaje en masa, C: del 0,01 al 0,3 %, Si: del 0,01 al 2 %, Mn: del 0,01 al 2 %, P: como máximo el 0,10 %, S: como máximo el 0,03 %, Cr: del 7,5 al 14,0 %, Al sol.: como máximo el 0,3 %, y N: del 0,005 al 0,15 %, el resto es Fe e impurezas, y una película de óxido que se forma sobre el material base y contiene del 25 al 97 % de Fe y del 3 al 75 % de Cr. Este acero ferrítico resistente al calor es excelente en cuanto a absorción fotoselectiva y resistencia a la oxidación.

#### Sumario de la invención

#### Problema técnico

Sin embargo, incluso cuando se utilizan las técnicas mencionadas, en algunos casos, las características de transferencia de calor y las propiedades de resistencia a la oxidación del vapor de un miembro de transferencia de calor no pueden aumentarse lo suficiente. Como se ha descrito anteriormente, se han realizado diversos tipos de estudios sobre métodos para suprimir la formación de cascarilla de óxido mediante la formación de óxidos de Cr sobre la superficie de un miembro de transferencia de calor. Sin embargo, la conductividad térmica de los óxidos de Cr es baja. Por lo tanto, si se forman óxidos de Cr, aunque las propiedades de resistencia a la oxidación del vapor del miembro de transferencia de calor aumentarán, las características de transferencia de calor disminuirán.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método de producción de un miembro ferrítico de transferencia de calor que sea excelente en cuanto a características de transferencia de calor y propiedades de resistencia a la oxidación por vapor, y un acero ferrítico resistente al calor capaz de realizar el miembro ferrítico de transferencia de calor.

#### Solución al problema

Un método de producción de acero resistente al calor según la invención se define en la reivindicación 1. Un método para producir un miembro ferrítico de transferencia de calor según la invención se define en la reivindicación 2.

#### Efectos ventajosos de la invención

El acero ferrítico resistente al calor y el miembro ferrítico de transferencia de calor producido por el método según la presente realización son excelentes en cuanto a características de transferencia de calor y propiedades de resistencia a la oxidación por vapor.

#### Breve descripción de los dibujos

[FIG. 1] La FIG. 1 es una vista en sección de un acero ferrítico resistente al calor producido por el método según la presente realización.

[FIG. 2] La FIG. 2 es una vista en sección de un miembro ferrítico de transferencia de calor producido por el método según la presente realización.

#### Descripción de las realizaciones

La presente realización se describe en detalle a continuación haciendo referencia a los dibujos. A las partes idénticas

o equivalentes de los dibujos se les asignan los mismos símbolos de referencia, y no se duplica la descripción de dichas partes.

5 Los actuales inventores realizaron varios estudios sobre los aceros ferríticos resistentes al calor y los miembros ferríticos de transferencia de calor. Como resultado, los presentes inventores obtuvieron los siguientes hallazgos.

10 (1) El acero ferrítico resistente al calor producido por el método de la presente realización puede ser utilizado como un miembro de transferencia de calor tal como un tubo de caldera. Un miembro de transferencia de calor, tal como un tubo de caldera, entra en contacto con vapor a alta temperatura. Si se expone al vapor a alta temperatura durante un largo periodo de tiempo, se forma cascarilla de óxido sobre la superficie del miembro de transferencia de calor. La cascarilla de óxido está compuesta por diversos óxidos e impurezas. Los óxidos son, por ejemplo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La cascarilla de óxido forma una película de óxido sobre la superficie del miembro de transferencia de calor.

15 (2) Si la conductividad térmica de la película de óxido es baja, las características de transferencia de calor con respecto a la transferencia de calor desde el exterior del miembro de transferencia de calor al interior del miembro de transferencia de calor disminuyen. Por lo tanto, con el fin de mantener el interior del miembro de transferencia de calor a una temperatura elevada, surge la necesidad de aplicar una gran cantidad de calor desde el exterior del miembro de transferencia de calor, con lo que disminuyen las características de transferencia de calor de la caldera. En un caso en el que se aplica una gran cantidad de calor desde el exterior del miembro de transferencia de calor, la resistencia a la fluencia del miembro de transferencia de calor también puede disminuir en algunos casos. Por lo tanto, es preferible que la conductividad térmica de la película de óxido sea elevada. Sin embargo, en caso de que la conductividad térmica de la película de óxido sea demasiado elevada, el calor del vapor a alta temperatura se transmite a la superficie interior del miembro de transferencia de calor. Dado que el calor transmitido promueve una reacción de oxidación en la superficie interior del miembro de transferencia de calor, se forma una gran cantidad de cascarilla de óxido en la superficie interior del miembro de transferencia de calor. La gran cantidad de cascarilla de óxido se desprende de la superficie interior del miembro de transferencia de calor. En un caso en el que el miembro de transferencia de calor es un tubo, la cascarilla de óxido desprendida provoca una obstrucción en el tubo. Por lo tanto, es necesario que la conductividad térmica de la película de óxido se controle dentro de un determinado intervalo fijo.

20 (3) Si el espesor de la cascarilla de óxido es demasiado grueso, se inhibirá la conducción térmica desde el exterior del miembro de transferencia de calor hacia el interior del miembro de transferencia de calor. Por lo tanto, las características de transferencia de calor de la caldera disminuirán. En consecuencia, es preferible que el espesor de la película de óxido sea lo más fino posible.

25 (4) Entre los óxidos mencionados, el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se forman de manera termodinámicamente estable en un entorno de oxidación por vapor a alta temperatura (en lo sucesivo, también denominado "entorno de vapor a alta temperatura"). La conductividad térmica del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  también es elevada. En consecuencia, el rendimiento térmico de la caldera mejorará si se forma una película de óxido que contenga una gran cantidad de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre la superficie de un miembro de transferencia de calor que entre en contacto con vapor a alta temperatura. Sin embargo, la conductividad térmica de una película de óxido que contiene una gran cantidad de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es demasiado alta. Por lo tanto, si sólo se forma dicha película de óxido, como se ha descrito anteriormente, se formará una gran cantidad de cascarilla de óxido en la superficie interior del miembro de transferencia de calor.

30 (5) En general, en un miembro de transferencia de calor, tal como un tubo de caldera, en muchos casos aumenta la concentración de Cr de la superficie interior del tubo, y se forma una película de óxido que contiene una gran cantidad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la superficie interior del miembro de transferencia de calor. De esta manera, se suprime la formación de una gran cantidad de cascarilla de óxido y mejoran las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del miembro de transferencia de calor. Sin embargo, la conductividad térmica de una película de óxido que contiene una gran cantidad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es baja. Por consiguiente, las características de transferencia de calor del miembro de transferencia de calor disminuyen. Por lo tanto, las características de transferencia de calor de la caldera no pueden mejorarse únicamente mediante una película de óxido de este tipo.

35 (6) Por lo tanto, una película de óxido que incluye dos capas que son una capa oxidada que tiene excelentes características de transferencia de calor y una capa oxidada que combina de forma compatible tanto las propiedades de resistencia a la oxidación del vapor como las características de transferencia de calor se forma en la superficie interior de un miembro de transferencia de calor bajo un entorno de vapor a alta temperatura. De esta manera, se pueden conseguir de forma compatible excelentes características de transferencia de calor y excelentes propiedades de resistencia a la oxidación del vapor.

40 (7) Cuando una capa oxidada contiene  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en una cantidad total igual o superior al 80 % en relación en volumen, la conductividad térmica de la capa oxidada es elevada. Por consiguiente, se pueden mejorar las características de transferencia de calor de la caldera. Por lo tanto, se forma una capa oxidada B que contiene  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en una cantidad total del 80 % o más en relación en volumen sobre la superficie del miembro de transferencia de calor que entra en contacto con el vapor a alta temperatura.

45 (8) Por otra parte, como la capa oxidada que combina de forma compatible las propiedades de resistencia a la

oxidación del vapor y las características de transferencia de calor, entre la capa oxidada B y el material base se forma una capa oxidada C. La capa oxidada C contiene Cr y Mn en una cantidad total en un intervalo de más del 5 % al 30 % en masa, y uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Mo, Ta, W y Re en una cantidad total en un intervalo del 1 al 15 % en masa.

5 Los óxidos de Cr y los óxidos de Mn mejoran las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del material base. Sin embargo, si el contenido de Cr es demasiado alto, las características de transferencia de calor de la película de óxido disminuyen. Si el contenido de Mn es demasiado alto, disminuye la resistencia a la fluencia del material base. Por lo tanto, la capa oxidada C contiene Cr y Mn en una cantidad total en un intervalo de más del 5 % al 30 % en masa.

10 Cuando Mo, Ta, W y Re están contenidos en la capa oxidada C, la conductividad térmica de la capa oxidada C aumenta. Sin embargo, si el contenido de estos elementos es demasiado elevado, en algunos casos disminuyen las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor de la capa oxidada C. En consecuencia, la capa oxidada C contiene uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Mo, Ta, W y Re en una cantidad total en un intervalo del 1 al 15 % en masa.

15 Por tanto, la capa oxidada C presenta excelentes características de transferencia de calor y excelentes propiedades de resistencia a la oxidación por vapor.

20 (9) Para formar la capa oxidada B y la capa oxidada C en un entorno de vapor a alta temperatura, es necesario formar previamente la capa oxidada A sobre el material base. La composición química de la capa oxidada A contiene, en % en masa, Cr y Mn en una cantidad total en un intervalo del 20 al 45 %. La composición química de la capa oxidada A contiene, en % en masa, uno o más tipos de elemento seleccionados de un grupo que consiste en Mo, Ta, W y Re en una cantidad total en un intervalo del 0,5 al 10 %. Cuando se utiliza en un entorno de vapor a alta temperatura, la capa oxidada A se transforma en una película de óxido que incluye la capa oxidada B y la capa oxidada C. El término "alta temperatura" se refiere a, por ejemplo, una temperatura en el intervalo de 500 a 650 °C.

25 Un acero ferrítico resistente al calor producido por el método según la presente realización que se completó basándose en las conclusiones anteriores incluye un material base, y una capa oxidada A sobre la superficie del material base. El material base tiene una composición química que consiste en, en % en masa, C: del 0,01 al 0,3 %, Si: del 0,01 al 2,0 %, Mn: del 0,01 al 2,0 %, P: 0,10 % o menos, S: 0,03 % o menos, Cr: del 7,0 al 14,0 %, N: del 0,005 al 0,15 %, sol. Al: del 0,001 al 0,3 %, uno o más tipos de elemento seleccionados de un grupo que consiste en Mo: del 0 al 5,0 %, Ta: del 0 al 5,0 %, W: del 0 al 5,0 % y Re: del 0 al 5,0 %: del 0,5 al 7,0 % en total, uno o más tipos de elemento seleccionados de un grupo que consiste en Cu: del 0,005 al 5,0 %, Ni: del 0,005 al 5,0 %, y Co: del 0,005 al 5,0 %, Ti: del 0 al 1,0 %, V: del 0 al 1,0 %, Nb: del 0 al 1,0 %, Hf: del 0 al 1,0 %, Ca: del 0 al 0,1 %, Mg: del 0 al 0,1 %, Zr: del 0 al 0,1 %, B: del 0 al 0,1 %, y metal de tierras raras: del 0 al 0,1 %, siendo el resto Fe e impurezas. La capa oxidada A incluye una composición química que contiene, en % en masa, del 20 al 45 % en total de Cr y Mn. La capa oxidada A incluye una composición química que excluye el oxígeno y el carbono que contiene, en % en masa, del 0,5 al 10 % en total de uno o varios tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Mo, Ta, W y Re.

30 El acero ferrítico resistente al calor producido por el método según la presente realización es excelente en cuanto a características de transferencia de calor y propiedades de resistencia a la oxidación por vapor.

35 45 La composición química del mencionado material base puede contener uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Ti: del 0,01 al 1,0 %, V: del 0,01 al 1,0 %, Nb: del 0,01 al 1,0 % y Hf: del 0,01 al 1,0 %.

40 50 La composición química del mencionado material base puede contener uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Ca: del 0,0015 al 0,1 %, Mg: del 0,0015 al 0,1 %, Zr: del 0,0015 al 0,1 %, B: del 0,0015 al 0,1 % y metal de tierras raras: del 0,0015 al 0,1 %.

55 Un miembro ferrítico de transferencia de calor producido por el método según la presente realización incluye un material base, y una película de óxido sobre la superficie del material base. El material base tiene la composición química descrita anteriormente. La película de óxido incluye una capa oxidada B y una capa oxidada C. La capa oxidada B contiene, en % en volumen, 80 % o más en total de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La capa oxidada C está situada entre la capa oxidada B y el material base. La composición química, excluidos el oxígeno y el carbono, de la capa oxidada C contiene Cr y Mn en una cantidad total en un intervalo de más del 5 % al 30 % en masa, y contiene uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Mo, Ta, W y Re en una cantidad total en un intervalo del 1 al 15 % en masa.

60 El miembro ferrítico de transferencia de calor producido por el método según la presente realización es excelente en cuanto a características de transferencia de calor y propiedades de resistencia a la oxidación del vapor.

65 Preferentemente, la capa oxidada B contiene, excluyendo el oxígeno y el carbono, Cr y Mn en una cantidad total no superior al 5 % en masa.

## ES 3 024 473 T3

Preferentemente, la capa oxidada C no contiene más de 5 % en volumen de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

En este caso, la conductividad térmica de la película de óxido se mejora suprimiendo la cantidad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  precipitado que tiene baja conductividad térmica. Por lo tanto, se pueden potenciar las características de transferencia de calor de la caldera.

A continuación en el presente documento, el acero ferrítico resistente al calor y el miembro ferrítico de transferencia de calor producido según la presente invención se describen en detalle. El símbolo "%" en relación con un elemento significa "% en masa" a menos que se indique específicamente lo contrario.

[Acero ferrítico resistente al calor]

La forma del acero ferrítico resistente al calor producido según la presente invención no está particularmente limitada. El acero ferrítico resistente al calor es, por ejemplo, un tubo de acero, una barra de acero o una chapa de acero. Preferentemente, el acero ferrítico resistente al calor es un tubo de acero ferrítico resistente al calor. Se realiza un tratamiento de oxidación en el material base del acero ferrítico resistente al calor según la presente realización. Se forma una capa oxidada A sobre la superficie del material base del acero ferrítico resistente al calor mediante el tratamiento de oxidación.

La FIG. 1 es una vista en sección del acero ferrítico resistente al calor producido según la presente realización. Haciendo referencia a la FIG. 1, un acero ferrítico resistente al calor 1 que incluye un material base 2 y una capa oxidada A. El acero ferrítico resistente al calor 1 que incluye el material base 2 y la capa oxidada A se utiliza como miembro de transferencia de calor en un entorno de vapor a alta temperatura. Como resultado, la capa oxidada A se transforma en una película de óxido 3 que incluye una capa oxidada B y una capa oxidada C.

[Composición química del material base 2]

El material base 2 tiene la siguiente composición química.

C: del 0,01 al 0,3 %

El carbono (C) estabiliza la austenita. El C también aumenta la resistencia a la fluencia del material base mediante el refuerzo de la solución sólida. Sin embargo, si el contenido de C del material base 2 es demasiado elevado, precipita una cantidad excesiva de carburos, y la trabajabilidad y soldabilidad del material base 2 disminuirán. En consecuencia, el contenido de C se ajusta en un intervalo del 0,01 al 0,3 %. Un límite inferior preferente del contenido de C es del 0,03 %, y un límite superior preferente del contenido de C es del 0,15 %.

Si: del 0,01 al 2,0 %

El silicio (Si) desoxida el acero. El Si también mejora las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del material base 2. Sin embargo, si el contenido de Si es demasiado alto, disminuye la tenacidad del material base 2. En consecuencia, el contenido de Si se ajusta en un intervalo del 0,01 al 2,0 %. Un límite inferior preferente del contenido de Si es del 0,05 %, y más preferentemente es del 0,1 %. Un límite superior preferente del contenido de Si es del 1,0 %, y más preferentemente es del 0,5 %.

Mn: del 0,01 al 2,0 %

El manganeso (Mn) desoxida el acero. El Mn también se combina con el S en el material base 2 para formar  $\text{MnS}$ , y suprime la segregación de S en los límites de grano, mejora la trabajabilidad en caliente del material base 2. Sin embargo, si el contenido de Mn es demasiado alto, el material base 2 se vuelve quebradizo y, además, disminuye la resistencia a la fluencia del material base 2. En consecuencia, el contenido de Mn se ajusta en un intervalo del 0,01 al 2,0 %. Un límite inferior preferente del contenido de Mn es del 0,05 %, y más preferentemente es del 0,1 %. Un límite superior preferente del contenido de Mn es del 1,0 %, y más preferentemente es del 0,8 %.

P: 0,10 % o menos

El fósforo (P) es una impureza. El P se segrega en los límites de los granos de cristal del material base 2, y disminuye la trabajabilidad en caliente del material base 2. El P también se concentra en el límite entre la película de óxido 3 y el material base 2, y reduce la adhesividad de la película de óxido 3 con respecto al material base 2. En consecuencia, el contenido de P es preferentemente lo más bajo posible. El contenido de P se ajusta en el 0,10 % o menos, y preferentemente es del 0,03 % o menos. Un límite inferior del contenido de P es, por ejemplo, 0,005 %.

S: 0,03 % o menos

El azufre (S) es una impureza. El S se segrega en los límites de los granos de cristal del material base 2, y disminuye la trabajabilidad en caliente del material base 2. El S también se concentra en el límite entre la película de óxido 3 y el material base 2, y reduce la adhesividad de la película de óxido 3 con respecto al material base 2. En consecuencia, el contenido de S es preferentemente lo más bajo posible. El contenido de S se ajusta en el 0,03 % o menos, y preferentemente es del 0,015 % o menos. Un límite inferior del contenido de S es, por ejemplo, 0,0001 %.

Cr: del 7,0 al 14,0 %

El cromo (Cr) mejora las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del material base 2. El Cr también está contenido en la película de óxido 3 en forma de óxidos definidos por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ . Los óxidos de Cr mejoran

las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del material base 2. Los óxidos de Cr también mejoran la adhesividad de la película de óxido 3 con respecto al material base 2. Sin embargo, si el contenido de Cr es demasiado alto, la concentración de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la película de óxido 3 se hace alta y las características de transferencia de calor de la película de óxido 3 disminuirán. En consecuencia, el contenido de C se ajusta en un intervalo del 7,0 al 14,0 %. Un límite inferior preferente del contenido de Cr es del 7,5 %, y más preferentemente es del 8,0 %. Un límite superior preferente del contenido de Cr es del 12,0 %, y más preferentemente es del 11,0 %.

N: del 0,005 al 0,15 %

El nitrógeno (N) se disuelve en el material base 2 y aumenta la resistencia del material base 2. Además, el N forma nitruros con elementos de aleación en el material base 2 y precipita en el material base 2, aumentando así la resistencia del material base 2. Sin embargo, si el contenido de N es demasiado alto, los nitruros se engrosan y la tenacidad del material base 2 disminuye. En consecuencia, el contenido de N se ajusta en un intervalo del 0,005 al 0,15 %. Un límite inferior preferente del contenido de N es del 0,01 %. Un límite superior preferente del contenido de N es del 0,10 %.

sol. Al: del 0,001 al 0,3 %

El aluminio (Al) desoxida el acero. Sin embargo, si el contenido de Al es demasiado alto, disminuye la trabajabilidad en caliente del material base 2. En consecuencia, el contenido de Al se ajusta en un intervalo del 0,001 al 0,3 %. Un límite inferior preferente del contenido de Al es del 0,005 %, y un límite superior preferente del contenido de Al es del 0,1 %. En la presente realización, la expresión "contenido de Al" designa el Al soluble (Al sol.).

del 0,5 al 7,0 % en total de uno o varios tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en:

Mo: del 0 al 5,0 %,

Ta: del 0 al 5,0 %,

W: del 0 al 5,0 %, y

Re: del 0 al 5,0 %

Está contenido uno o más tipos de elementos seleccionados de un grupo que consiste en molibdeno (Mo), tantalio (Ta), tungsteno (W) y renio (Re). En lo sucesivo en el presente documento, estos elementos también se denominan "elementos específicos de formación de la capa oxidada". Los elementos específicos de formación de la capa oxidada forman la capa oxidada A sobre la superficie del material base 2. Los elementos específicos de formación de la capa oxidada también forman la película de óxido 3 que incluye la capa oxidada B y la capa oxidada C bajo un entorno de vapor a alta temperatura de 500 a 650 °C. Estos efectos se obtienen si se contiene incluso un tipo de estos elementos. Sin embargo, si el contenido de los elementos específicos de formación de la capa oxidada es demasiado elevado, la dureza, la ductilidad y la trabajabilidad del material base 2 disminuirán. En consecuencia, el contenido de Mo se ajusta en un intervalo del 0 al 5,0 %, el contenido de Ta se ajusta en un intervalo del 0 al 5,0 %, el contenido de W se ajusta en un intervalo del 0 al 5,0 % y el contenido de Re se ajusta en un intervalo del 0 al 5,0 %. Un límite inferior preferente del contenido de Mo es del 0,01 %, y más preferentemente es del 0,1 %. Un límite inferior preferente del contenido de Ta es del 0,01 %, y más preferentemente es del 0,1 %. Un límite inferior preferente del contenido de W es del 0,01 %, y más preferentemente es del 0,1 %. Un límite inferior preferente del contenido de Re es del 0,01 %, y más preferentemente es del 0,1 %. Un límite superior preferente del contenido de Mo es del 4,0 %, y más preferentemente es del 3,0 %. Un límite superior preferente del contenido de Ta es del 4,0 %, y más preferentemente es del 3,0 %. Un límite superior preferente del contenido de W es del 4,0 %, y más preferentemente es del 3,0 %. Un límite superior preferente del contenido de Re es del 4,0 %, y más preferentemente es del 3,0 %. El contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada se ajusta en el intervalo del 0,5 al 7,0 %. Un límite inferior preferente del contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada es del 0,6 %, y más preferentemente es del 1,0 %. Un límite superior preferente del contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada es del 6,5 %, y más preferentemente es del 6,0 %.

El resto del material base 2 del acero ferrítico resistente al calor según la presente realización es Fe e impurezas. En la presente realización, el término "impurezas" se refiere a sustancias que se mezclan a partir de mineral o chatarra que se utiliza como materia prima del acero o del entorno del proceso de producción o similares, y son sustancias que están contenidas dentro de un intervalo que no afecta negativamente a un miembro de transferencia de calor 4 según la presente realización. Las impurezas incluyen, por ejemplo, oxígeno (O), arsénico (As), antimonio (Sb), talio (Tl), plomo (Pb) y bismuto (Bi).

El material base 2 del acero ferrítico resistente al calor según la presente realización puede contener además los siguientes elementos en lugar de una parte de Fe.

Cu: del 0 al 5,0 %

Ni: del 0 al 5,0 %

Co: del 0 al 5,0 %

Uno o más tipos de elemento seleccionados de un grupo que consiste en cobre (Cu), níquel (Ni) y cobalto (Co) están contenidos en una cantidad del 0,005 % o mayor. Estos elementos estabilizan la austenita. De esta manera, se suprime la retención de ferrita delta que disminuye la resistencia al choque del material base 2. Este efecto se obtiene si se contiene incluso un tipo de estos elementos. Sin embargo, si el contenido de estos elementos es demasiado elevado, la resistencia a la fluencia a largo plazo del material base 2 disminuirá. En consecuencia, el contenido de Cu se ajusta

en un intervalo del 0 al 5,0 %, el contenido de Ni se ajusta en un intervalo del 0 al 5,0 %, y el contenido de Co se ajusta en un intervalo del 0 al 5,0 %. Un límite superior preferente del contenido de Cu es del 3,0 %, y más preferentemente es del 2,0 %. Un límite superior preferente del contenido de Ni es del 3,0 %, y más preferentemente es del 2,0 %. Un límite superior preferente del contenido de Co es del 3,0 %, y más preferentemente es del 2,0 %.

- 5  
 Ti: del 0 al 1,0 %  
 V: del 0 al 1,0 %  
 Nb: del 0 al 1,0 %  
 Hf: del 0 al 1,0 %

10 titanio (Ti), vanadio (V), niobio (Nb) y hafnio (Hf) son elementos opcionales y no es necesario que estén contenidos. Si están contenidos, estos elementos se combinan con el carbono y el nitrógeno para formar carburos, nitruros o carbo-nitruros. Estos carburos, nitruros y carbo-nitruros actúan para reforzar por precipitación el material base 2. Este efecto se obtiene si se contiene incluso un tipo de estos elementos. Sin embargo, si el contenido de estos elementos es demasiado elevado, la trabajabilidad del material base 2 disminuirá. En consecuencia, el contenido de Ta se ajusta en un intervalo del 0 al 1,0 %, el contenido de V se ajusta en un intervalo del 0 al 1,0 %, el contenido de Nb se ajusta en un intervalo del 0 al 1,0 % y el contenido de Hf se ajusta en un intervalo del 0 al 1,0 %. Un límite superior preferente del contenido de Ti es del 0,8 %, y más preferentemente es del 0,4 %. Un límite superior preferente del contenido de V es del 0,8 %, y más preferentemente es del 0,4 %. Un límite superior preferente del contenido de Nb es del 0,8 %, y más preferentemente es del 0,4 %. Un límite superior preferente del contenido de Hf es del 0,8 %, y más preferentemente es del 0,4 %. Un límite inferior preferente del contenido de cada uno de estos elementos es del 0,01 %.

- 25  
 Ca: del 0 al 0,1 %  
 Mg: del 0 al 0,1 %  
 Zr: del 0 al 0,1 %  
 B: del 0 al 0,1 %  
 Metal de tierras raras: del 0 al 0,1 %

30 calcio (Ca), magnesio (Mg), circonio (Zr), boro (B) y metales de tierras raras (REM) son elementos opcionales y no es necesario que estén contenidos. Si están contenidos, estos elementos aumentan la resistencia, la trabajabilidad y la resistencia a la oxidación del material base 2. Este efecto se obtiene si se contiene incluso un tipo de estos elementos. Sin embargo, si el contenido de estos elementos es demasiado elevado, la tenacidad y soldabilidad del material base 2 disminuirán. En consecuencia, el contenido de Cu se ajusta en un intervalo del 0 al 0,1 %, el contenido de Mo se ajusta en un intervalo del 0 al 0,1 %, el contenido de Zr se ajusta en un intervalo del 0 al 0,1 %, el contenido B se ajusta en un intervalo del 0 al 0,1 % y el contenido de REM se ajusta en un intervalo del 0 al 0,1 %. Un límite superior preferente del contenido de Ca es del 0,05 %, un límite superior preferente del contenido de Mg es del 0,05 %. Un límite superior preferente del contenido de Zr es del 0,05 %. Un límite superior preferente del contenido de B es del 0,05 %. Un límite superior preferente del contenido de REM es del 0,05 %. Un límite inferior preferente del contenido de cada uno de estos elementos es del 0,0015 %. En el presente documento, el término "REM" se refiere a uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en itrio (Y), que es el elemento de número atómico 39, los elementos desde el lantano (La) con número atómico 57 hasta el lutecio (Lu) con número atómico 71 que son lantánidos, y los elementos desde el actinio (Ac) con número atómico 89 hasta el lawrencio (Lr) con número atómico 103 que son actínidos.

[Capa oxidada A]

45 Se realiza un tratamiento de oxidación en el material base 2 que tiene la composición química antes mencionada. La capa oxidada A se forma sobre la superficie del material base 2 mediante el tratamiento de oxidación. El acero ferrítico resistente al calor 1 que tiene el material base 2 y la capa oxidada A sobre la superficie del material base 2 se utiliza en un entorno de vapor a alta temperatura. En un entorno de vapor a alta temperatura, la capa oxidada A se transforma en la película de óxido 3, que tiene excelentes características de transferencia de calor, manteniendo las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor. Es decir, la capa oxidada A es un material de partida para formar la película de óxido 3 que incluye la capa oxidada B y la capa oxidada C. Aunque el mecanismo por el cual la capa oxidada A se transforma en la película de óxido 3 no es seguro, se supone que la capa oxidada A contribuye principalmente a la formación de la capa oxidada C.

55 El espesor de la capa oxidada A no está particularmente limitado. Si la capa oxidada A se forma aunque sea ligeramente, se formará la película de óxido 3. El espesor de la capa oxidada A es preferentemente no inferior a 0,2 µm. En este caso, en un entorno de vapor a alta temperatura, la película de óxido 3 puede formarse uniformemente sobre la superficie del material base 2 de manera estable. Por lo tanto, es fácil cubrir completamente el material base 2 con la película de óxido 3. Como resultado, aumenta la conductividad térmica en la superficie del miembro ferrítico de transferencia de calor 4. Más preferentemente, el espesor de la capa oxidada A no es inferior a 1,0 µm. Aunque el límite superior del espesor de la capa oxidada A no está particularmente limitado, en consideración de la productividad de la masa, el límite superior es preferentemente no superior a 20 µm.

65 El espesor de la capa oxidada A se determina por el siguiente método. El acero ferrítico resistente al calor 1 sometido a un tratamiento de oxidación que se describe más adelante se corta perpendicularmente a su superficie. En el caso de que el acero ferrítico resistente al calor 1 sea un tubo de acero, el acero ferrítico resistente al calor 1 se corta

perpendicularmente a la dirección axial del tubo de acero. Se observa una sección transversal que incluye la superficie del acero ferrítico resistente al calor 1 utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) fabricado por JEOL Ltd. En el caso de que el acero ferrítico resistente al calor 1 sea un tubo de acero, el SEM se utiliza para observar una sección transversal que incluye la superficie interior del tubo de acero. El aumento de observación es de 2000 veces.

5 En el campo visual de observación, se mide el espesor de la capa oxidada sobre la superficie del acero ferrítico resistente al calor 1 (la superficie interior en caso de que el acero ferrítico resistente al calor 1 sea un tubo de acero). La medición se realiza en cuatro secciones transversales diferentes del acero ferrítico resistente al calor 1. En el caso de que el acero ferrítico resistente al calor 1 sea un tubo de acero, la medición se realiza en cuatro puntos con una inclinación de 45°. El valor medio de los resultados de las mediciones se adopta como espesor de la capa oxidada A.

10 La composición química de la capa oxidada A contiene un contenido total del 20 al 45 % de Cr y Mn. Si el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A es inferior al 20 %, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada C será del 5 % o menos en un entorno de vapor a alta temperatura. En este caso, la conductividad térmica de la capa oxidada C será demasiado elevada. En tal caso, las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 disminuirán. Por otra parte, si el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A es superior al 45 %, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada C será superior al 30 % en un entorno de vapor a alta temperatura. En este caso, la conductividad térmica de la capa oxidada C será demasiado baja. Como resultado, las características de transferencia de calor del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 disminuirán. Por lo tanto, la composición química de la capa oxidada A contiene Cr y Mn en una cantidad total en un intervalo del 20 al 45 %. Un límite inferior preferente del contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A es del 22 %. Un límite superior preferente del contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A es del 40 %.

25 La composición química de la capa oxidada A contiene además un total de 1 a 10 % de uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Mo, Ta, W y Re (elementos específicos de formación de la capa oxidada). Si el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada A es inferior al 0,5 %, el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada C será inferior al 1 % en un entorno de vapor a alta temperatura. En este caso, la conductividad térmica de la capa oxidada C será demasiado baja. Como resultado, las características de transferencia de calor del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 disminuirán. Por otra parte, si el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada A es superior al 10 %, en un entorno de vapor a alta temperatura, el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada C será superior al 15 %. En este caso, la conductividad térmica de la capa oxidada C será demasiado elevada. Como resultado, las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 disminuirán. Por lo tanto, la composición química de la capa oxidada A contiene los elementos específicos de formación de la capa oxidada en una cantidad total que está en un intervalo del 1 al 10 %. Un límite superior preferente del contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada es del 8 %.

40 El contenido total de Cr y Mn y el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada (Mo, Ta, W y Re) en la capa oxidada A se calcula por el siguiente método. El acero ferrítico resistente al calor 1 sometido a un tratamiento de oxidación que se describe más adelante se corta perpendicularmente a su superficie. En el caso de que el acero ferrítico resistente al calor 1 sea un tubo de acero, el acero ferrítico resistente al calor 1 se corta perpendicularmente a la dirección axial del tubo de acero. Se observa una sección transversal que incluye la superficie del acero ferrítico resistente al calor 1 utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) fabricado por JEOL Ltd. (EE.UU.). Se identifica la capa oxidada A que aparece con un contraste comparativamente blanco de la superficie del acero ferrítico resistente al calor 1 (superficie interior en un caso en el que el acero ferrítico resistente al calor 1 es un tubo de acero). En el centro del espesor de la capa oxidada A, se realiza un análisis elemental utilizando un microanalizador de sonda electrónica de emisión de campo (FE-EPMA) fabricado por JEOL Ltd. Las condiciones para el análisis elemental son: detector: 30 mm<sup>2</sup> SD, tensión de aceleración: 15 kV, y periodo de tiempo de medición: 60 s. El análisis elemental se realiza en cuatro secciones transversales diferentes del acero ferrítico resistente al calor 1. En el caso de que el acero ferrítico resistente al calor 1 sea un tubo de acero, el análisis elemental se realiza en cuatro puntos con una inclinación de 45°. Entre las composiciones para los respectivos elementos que se obtienen, una composición de la que se excluyen las cantidades de oxígeno (O) y carbono (C) se considera del 100 %. Se calcula la proporción (% en masa) de la cantidad total de Cr y Mn. Se calcula la proporción (% en masa) del contenido total de elementos específicos de formación de la capa oxidada (Mo, Ta, W y Re). Los valores promedio de los valores de análisis elemental obtenidos en las cuatro localizaciones se adoptan como el contenido total (% en masa) de Cr y Mn en la capa oxidada A, y el contenido total (% en masa) de los elementos específicos de formación de la capa oxidada (Mo, Ta, W y Re) en la capa oxidada A.

[Método para producir acero ferrítico resistente al calor 1]

60 Un método para producir el acero ferrítico resistente al calor 1 según la presente invención incluye un proceso de preparación y un proceso de tratamiento de oxidación. En el proceso de preparación, se prepara el material base 2 con la composición química antes mencionada. El material base 2 se produce a partir de un material de partida que tiene la composición química antes mencionada. El material de partida puede ser una palanquilla, un desbaste cuadrado o un tocho producido por un proceso de colada continua. El material de partida también puede ser un tocho cilíndrico producido mediante un proceso de fabricación de lingotes. Una temperatura de calentamiento al producir el material de partida está, por ejemplo, en un intervalo de 850 a 1200 °C.

Por ejemplo, en el caso de la producción de un tubo de acero, el material de partida preparado se carga en un horno de recalentamiento o en un pozo de inmersión y se calienta. El material de partida calentado se somete a trabajado en caliente para producir el material base 2. El trabajado caliente es, por ejemplo, el proceso Mannesmann. El proceso Mannesmann somete el material de partida a un laminado de perforación utilizando una máquina de perforación para formar así el material de partida en un tubo de material. Después de esto, el material de partida se somete a estirado y laminado, así como a mecanizado mediante un molino de mandriles y un molino de mecanizado. La temperatura para el trabajado en caliente está, por ejemplo, en un intervalo de 850 a 1200 °C. Por este medio, el material base 2 se fabrica como un tubo de acero sin soldadura. El proceso de producción del material base 2 no se limita al proceso Mannesmann, y el material base 2 puede producirse sometiendo el material de partida a extrusión en caliente o forja en caliente. Además, el material base 2 producido mediante trabajado en caliente puede someterse a un tratamiento térmico o puede someterse a un trabajado en frío. El material base 2 también puede ser una chapa de acero. En el caso de fabricar el material base 2 como una chapa de acero, el material de partida se somete a trabajado en caliente para producir el material base 2 en forma de chapa de acero. La chapa de acero también puede transformarse en un tubo de acero mediante soldadura para producir el material base 2 como un tubo de acero soldado.

[Proceso de tratamiento por oxidación]

Se realiza un tratamiento de oxidación en el mencionado material base 2. El tratamiento de oxidación se realiza calentando el material base 2 en una atmósfera gaseosa que contiene CO, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. La relación CO/CO<sub>2</sub> del gas utilizado para el tratamiento de oxidación es de 0,6 o más en relación en volumen. Haciendo que la relación CO/CO<sub>2</sub> sea de 0,6 o más, puede suprimirse la oxidación preferencial del Fe. Como resultado, la capa oxidada A que contiene Cr y Mn en una cantidad total igual o superior al 20 % en masa y que también contiene elementos específicos de formación de la capa oxidada en una cantidad total igual o superior al 0,5 % en masa se forma sobre la superficie del material base 2. La capa oxidada A se transforma en la película de óxido 3 tras el tratamiento de oxidación con vapor que se describe más adelante. Aunque no se proporciona en particular un límite superior de la relación CO/CO<sub>2</sub>, un límite superior de 2,0 es preferente en consideración a la viabilidad operativa.

Por otra parte, en la presente realización, la relación (CO+CO<sub>2</sub>)/N<sub>2</sub> del gas que se utiliza en el tratamiento de oxidación se ajusta como no más de 1,0 en relación en volumen. Si la relación (CO+CO<sub>2</sub>)/N<sub>2</sub> es superior a 1,0, el material base 2 se carburizará. Por lo tanto, el Cr y el Mn en la capa oxidada A formarán carburos. Como resultado, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A será inferior al 20 %. Aunque no se proporciona en particular un límite inferior de la relación (CO+CO<sub>2</sub>)/N<sub>2</sub>, es preferible un límite inferior de 0,1 en consideración a la viabilidad operativa.

La temperatura del tratamiento de oxidación está en un intervalo de 900 a 1130 °C. Si la temperatura del tratamiento de oxidación es inferior a 900 °C, dado que la difusión hacia el exterior de elementos específicos en el material base 2 será lenta, el contenido total de elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada A será demasiado bajo. En este caso, en un entorno de vapor a alta temperatura, el contenido total de elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada C será demasiado bajo. Como resultado, la conductividad térmica de la capa oxidada C será demasiado baja. Por consiguiente, la conductividad térmica en la superficie del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 disminuirá. Por lo tanto, las características de transferencia de calor del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 disminuirán. Si la temperatura del tratamiento de oxidación es superior a 1130 °C, dado que la difusión de Cr y Mn será rápida, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A será superior al 45 %. Como resultado, en un entorno de vapor a alta temperatura, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada C será superior al 30 %. En este caso, la conductividad térmica de la capa oxidada C será demasiado baja. Como resultado, las características de transferencia de calor del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 disminuirán. En consecuencia, la temperatura de tratamiento de oxidación se ajusta en el intervalo de 900 a 1130 °C. Un límite inferior preferente de la temperatura de tratamiento de oxidación es de 920 °C, y más preferentemente de 950 °C. Un límite superior preferente de la temperatura de tratamiento de oxidación es de 1120 °C.

La duración del tratamiento de oxidación está en un intervalo de 1 minuto a 1 hora. Si el periodo de tratamiento de oxidación es demasiado corto, dado que se producirá la concentración de los elementos específicos de formación de la capa oxidada, el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada A será superior al 10 %. Por lo tanto, en un entorno de vapor a alta temperatura, el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada C será superior al 15 %. Como resultado, la conductividad térmica en la superficie del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 será demasiado alta. Por otra parte, si el periodo de tratamiento de oxidación es demasiado largo, la productividad disminuirá. Si se tiene en cuenta la productividad, es preferible un periodo de tratamiento de oxidación más corto. Por otro lado, si el periodo de tratamiento de oxidación es demasiado largo, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A será inferior al 20 % porque el Fe se oxidará preferentemente. Por tanto, el periodo de tiempo del tratamiento de oxidación se ajusta entre 1 minuto y 1 hora. Preferentemente, un límite superior del periodo de tiempo de tratamiento de oxidación es de 30 minutos, y más preferentemente de 20 minutos. Preferentemente, un límite inferior del periodo de tiempo de tratamiento de oxidación es de 3 minutos.

Tras el tratamiento de oxidación puede realizarse un tratamiento de revenido (recocido a baja temperatura). Además, aunque el tratamiento de oxidación puede realizarse en todo el material base 2, el tratamiento de oxidación también puede realizarse únicamente en una cara del material base 2 que entre en contacto con vapor a alta temperatura (por ejemplo, la superficie interior de un tubo de acero).

El tratamiento de oxidación puede realizarse una o varias veces. Después del tratamiento de oxidación, se puede realizar un desengrasado o una limpieza o similar para eliminar la suciedad o el aceite adheridos a la superficie del material base 2. La capa oxidada A no se verá afectada aunque se realice un desengrase o limpieza o similar. Incluso si se realiza un desengrase o limpieza o similar, no afectará a la formación de la película de óxido 3 posteriormente.

El acero ferrítico resistente al calor 1 se fabrica por el método de producción descrito anteriormente.

[Miembro ferrítico de transferencia de calor 4]

El miembro ferrítico de transferencia de calor 4 producido según la presente invención incluye un material base 2 y una película de óxido 3. El material base 2 del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 es el mismo que el material base del acero ferrítico resistente al calor 1 que se ha descrito anteriormente. En consecuencia, la composición química del material base 2 del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 es la misma que la composición química del material base 2 del acero ferrítico resistente al calor 1 que se ha descrito anteriormente. La forma del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 producido según la presente realización no está particularmente limitada. El miembro ferrítico de transferencia de calor 4 es, por ejemplo, un tubo, una barra o una chapa de material. En el caso de que el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 tenga forma tubular, se utiliza el miembro ferrítico de transferencia de calor 4, por ejemplo, como tubo de caldera. En consecuencia, el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 es preferentemente un tubo ferrítico de transferencia de calor.

La FIG. 2 es una vista en sección del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 producido según la presente realización. Haciendo referencia a la FIG. 2, el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 incluye el material base 2 y la película de óxido 3. La película de óxido 3 incluye la capa oxidada B y la capa oxidada C.

[Película de óxido 3]

La película de óxido 3 se forma sobre la superficie del material base 2 realizando un tratamiento de oxidación con vapor en el acero ferrítico resistente al calor 1 que tiene el material base 2 y la capa oxidada A. Haciendo referencia a la FIG. 2, la película de óxido 3 es una película de óxido que incluye dos capas, en concreto, la capa oxidada B y la capa oxidada C. Dado que la película de óxido 3 incluye la capa oxidada B, la película de óxido 3 tiene excelentes características de transferencia de calor. Dado a que la película de óxido 3 incluye la capa oxidada C, la película de óxido 3 es excelente tanto en propiedades de resistencia a la oxidación por vapor como en características de transferencia de calor. Es decir, la película de óxido 3 no sólo tiene excelentes propiedades de resistencia a la oxidación por vapor, pero también es excelente en cuanto a las características de transferencia de calor. La capa oxidada B se forma como la capa superior del miembro ferrítico de transferencia de calor 4. La capa oxidada C está situada entre la capa oxidada B y el material base 2. En un caso en el que el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 es un tubo de caldera, la capa oxidada B corresponde al lado de la superficie interior del tubo de la caldera, y el material base 2 corresponde al lado de la superficie exterior del tubo de la caldera. En este caso, la capa oxidada B entra en contacto con vapor a alta temperatura.

[Capa oxidada B]

La capa oxidada B contiene, en % en volumen, un total igual del 80 % o más de  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2O_3$ . La conductividad térmica del  $Fe_3O_4$  y el  $Fe_2O_3$  es elevada. En consecuencia, la conductividad térmica de la capa oxidada B es alta, y el calor impartido desde el exterior del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 se transfiere al interior del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 sin disminuir significativamente. Por lo tanto, se pueden mejorar las características de transferencia de calor de la caldera. Preferentemente, la capa oxidada B contiene, en % en volumen, un total igual del 90 % o más de  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2O_3$ . Preferentemente, el contenido de  $Fe_2O_3$  de la capa oxidada B es inferior a 20 % en volumen. Más preferentemente, la capa oxidada B está compuesta de  $Fe_3O_4$ .

En algunos casos, una parte del Cr y del Mn contenidos en el material base 2 forma un óxido y está contenida en la capa oxidada B. La conductividad térmica del  $Cr_2O_3$ , en particular, es baja. Por lo tanto, el contenido de  $Cr_2O_3$  de la capa oxidada B es preferentemente bajo. En consecuencia, la composición química de la capa oxidada B contiene preferentemente, en % en masa, no más del 5 % de Cr y Mn en total. Más preferentemente, la composición química de la capa oxidada B contiene, en % en masa, no más del 3 % de Cr y Mn en total.

Un espesor preferente de la capa oxidada B es de 10 a 400  $\mu m$ .

[Capa oxidada C]

La capa oxidada C está dispuesta entre la capa oxidada B y el material base 2, y entra en contacto con el material base 2.

La composición química de la capa oxidada C contiene Cr y Mn en una cantidad total en un intervalo de más del 5 % al 30 %. En la capa oxidada C, el Cr y el Mn están presentes como óxidos representados por la fórmula química  $(Fe, M)_3O_4$ . En la fórmula, el Cr y el Mn se sustituyen por M. Los óxidos representados por la fórmula química  $(Fe, M)_3O_4$  son óxidos que tienen una estructura cristalina denominada espinela que es la misma que la del  $Fe_3O_4$ , y en la que una parte del Fe se sustituye por Cr y Mn. En caso de que la cantidad total de Cr y Mn contenida en la capa oxidada C sea del 5 % o menor, la proporción de  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2O_3$  en la capa oxidada C no puede mantenerse baja. En este

caso, la conductividad térmica de la capa oxidada C se vuelve demasiado elevada. Por consiguiente, en la superficie interior del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 se forma una gran cantidad de cascarilla de óxido. Por otra parte, en caso de que la cantidad total de Cr y Mn contenida en la capa oxidada C sea superior al 30 %, la conductividad térmica de la capa oxidada C se vuelve demasiado baja. En este caso, disminuyen las características de transferencia de calor de la caldera. En consecuencia, el contenido de Cr y Mn en la capa oxidada C se ajusta en un intervalo de más del 5 % al 30 % en total. De esta manera, la conductividad térmica de la capa oxidada C puede controlarse dentro de un intervalo adecuado, manteniendo al mismo tiempo las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor. Un límite inferior preferente del contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada C es del 10 %, y más preferentemente es del 13 %. Un límite superior preferente del contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada C es del 28 %, y más preferentemente es del 25 %.

La capa oxidada C contiene uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Mo, Ta, W y Re en una cantidad total en un intervalo del 1 al 15 %. Si el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada (Mo, Ta, W y Re) de la capa oxidada C es inferior al 1 %, la conductividad térmica de la capa oxidada C será demasiado baja. Por otra parte, si el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada C es superior al 15 %, la conductividad térmica de la capa oxidada C será demasiado elevada. En tal caso, las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 disminuirán. En consecuencia, el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada C está en el intervalo del 1 al 15 %. Un límite superior preferente del contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada (Mo, Ta, W y Re) en la capa oxidada C es del 10 %, y más preferentemente del 9 %. Un límite inferior preferente del contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada (Mo, Ta, W y Re) en la capa oxidada C es del 1,5 %.

Además, preferentemente una porción mayoritaria de la capa oxidada C son óxidos que tienen la estructura cristalina de espinela antes mencionada, y la capa oxidada C contiene  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en una cantidad que no supera el 5 % en volumen. Suprimiendo la formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que tiene baja conductividad térmica a una cantidad que no es más de 5 % en volumen y causando la formación de óxidos que tienen una estructura cristalina de espinela, la conductividad térmica de la capa oxidada C puede controlarse para que se encuentre dentro de un intervalo adecuado. El contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la capa oxidada C es preferentemente del 5 % en volumen o menos, y más preferentemente es del 3 % en volumen o menos.

La conductividad térmica de la capa oxidada C se controla preferentemente dentro de un intervalo de 1,2 a 3,0  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Si la conductividad térmica de la capa oxidada C es de 1,2  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  o mayor, la conducción térmica desde el exterior del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 hacia el interior del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 no se inhibe, y las características de transferencia de calor de la caldera aumentan de forma estable. Por otra parte, si la conductividad térmica de la capa oxidada C no es superior a 3,0  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , el calor del vapor a alta temperatura que se transfiere a la superficie del material base 2 puede controlarse de forma estable. De esta manera, se suprime el calentamiento excesivo de la superficie del material base 2, y se suprime una reacción de oxidación en la superficie del material base 2. Por lo tanto, la formación de una gran cantidad de cascarilla de óxido en la superficie del material base 2 se suprime de forma estable. Como resultado, las propiedades de resistencia a la oxidación por vapor del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 aumentan de forma estable. En consecuencia, la conductividad térmica de la capa oxidada C se controla preferentemente dentro del intervalo de 1,2 a 3,0  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . En este caso, es fácil mejorar las propiedades de resistencia a la oxidación del vapor del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 sin pérdida de las características de transferencia de calor. En la capa oxidada C, un límite inferior preferente de la conductividad térmica es de 1,3  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , y más preferentemente es de 1,4  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . En la capa oxidada C, un límite superior preferente de la conductividad térmica es de 2,8  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , y más preferentemente es de 2,5  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

La relación en volumen de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la capa oxidada B se mide por el siguiente método. El miembro ferrítico de transferencia de calor 4 que ha sido sometido a un tratamiento de oxidación con vapor que se describe más adelante se corta perpendicularmente a la superficie del mismo. En un caso en el que el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 es un tubo, el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 se corta perpendicularmente a la dirección axial del tubo. En una sección transversal (superficie de observación) que incluye la capa oxidada B, se realiza un análisis de la composición química de la capa oxidada B utilizando un microanalizador de sonda electrónica de emisión de campo (FE-EPMA) fabricado por JEOL Ltd. Las condiciones para el análisis de la composición química son: detector: 30  $\text{mm}^2$  SD, tensión de aceleración: 15 kV, y periodo de tiempo de medición: 60 s. Mediante el análisis de la composición química, se identifican las regiones en las que se detectan Fe y O (oxígeno) y no se detecta Cr. A continuación, se confirma mediante el análisis de composición química que todas las regiones identificadas tienen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A continuación, la fuerza del Fe en la capa oxidada B de la superficie de observación se somete a un tratamiento de binarización. En este momento, la fuerza máxima de los objetos de extracción en escala de grises se ajusta en 1/10 o más. Se confirma que todas las regiones distintas de las identificadas (regiones confirmadas con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se incluyen en regiones negras tras la binarización. Tras el proceso de binarización, se determina la fracción de área de las regiones negras en la capa oxidada B de la superficie de observación, y el valor resultante se resta del 100 %. La fracción de área obtenida se toma como la relación en volumen de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la capa oxidada B.

La relación en volumen de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la capa oxidada C se mide por el siguiente método. El miembro ferrítico de transferencia de calor 4 que ha sido sometido a un tratamiento de oxidación con vapor que se describe más adelante

se corta perpendicularmente a la superficie del mismo. En un caso en el que el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 es un tubo, el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 se corta perpendicularmente a la dirección axial del tubo. El SEM se utiliza para observar una sección transversal (superficie de observación) que incluye la capa oxidada B y la capa oxidada C, para identificar así la capa oxidada C. En la observación SEM, la capa oxidada B y la capa oxidada C se distinguen entre sí mediante una diferencia de contraste obtenida con una imagen SEM de electrones retrodispersados (BSE). El contraste de la capa oxidada B es más brillante que el contraste de la capa oxidada C. La relación en volumen de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la capa oxidada C se determina mediante un método similar al utilizado para determinar la relación en volumen de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la capa oxidada B. Es decir, en una sección transversal (superficie de observación) que incluye la capa oxidada C, se realiza un análisis de la composición química utilizando un microanalizador de sonda electrónica de emisión de campo (FE-EPMA) fabricado por JEOL Ltd. Las condiciones para el análisis de la composición química son: detector: 30 mm<sup>2</sup> SD, tensión de aceleración: 15 kV, y periodo de tiempo de medición: 60 s. Mediante el análisis de la composición química, se identifican las regiones en las que se detectan Cr y O (oxígeno) y no se detecta Fe. A continuación, se confirma mediante el análisis de la composición química que todas las regiones identificadas tienen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A continuación, la fuerza del Cr en la capa oxidada C de la superficie de observación se somete a un tratamiento de binarización. En este momento, la fuerza máxima de los objetos de extracción en escala de grises se ajusta en 1/10 o más. Se confirma que todas las regiones distintas de las identificadas (regiones confirmadas con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) se incluyen en regiones negras tras la binarización. Se determina la fracción de área de las regiones negras tras el procesamiento de binarización de la superficie de observación, y el valor resultante se resta del 100 %. La fracción de área obtenida se toma como la relación en volumen de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la capa oxidada C.

El contenido total de Cr y Mn y el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada (Mo, Ta, W y Re) en la capa oxidada B y la capa oxidada C se determinan mediante un método similar al utilizado con respecto a la capa oxidada A. En la observación SEM, la capa oxidada B y la capa oxidada C se distinguen entre sí mediante una diferencia de contraste obtenida con una imagen SEM de electrones retrodispersados (BSE). El contraste de la capa oxidada B es más brillante que el de la capa oxidada C. En las mismas condiciones que en el caso de la capa oxidada A, se realiza un análisis elemental en el centro del espesor de la capa oxidada B y en el centro del espesor de la capa oxidada C. De manera similar al caso de la capa oxidada A, el contenido total (% en masa) de Cr y Mn y el contenido total (% en masa) de los elementos específicos de formación de la capa oxidada (Mo, Ta, W y Re) se determinan a partir de las composiciones de los respectivos elementos que se obtienen.

La conductividad térmica de la capa oxidada C se determina por el siguiente método. Después de eliminar mecánicamente la capa oxidada B del miembro ferrítico de transferencia de calor 4, se miden la densidad aparente, el calor específico y la difusividad térmica de la capa oxidada C, incluido el material base 2. A continuación, después de retirar mecánicamente la capa oxidada C, la densidad aparente, el calor específico y la difusividad térmica del material base 2 se miden de forma similar. La conductividad térmica  $k$  puede determinarse convirtiendo las diferencias entre los respectivos valores de medición en valores de medición de la capa oxidada C, y sustituyendo los valores de medición resultantes en la siguiente fórmula.

$$k = \rho \times C_p \times D$$

Donde, la densidad aparente se sustituye por  $\rho$ , el calor específico se sustituye por  $C_p$ , y la difusividad térmica se sustituye por  $D$ .

Un límite inferior preferente del espesor de la capa oxidada C es de 10  $\mu\text{m}$ .

[Espesor de la película de óxido 3]

Aunque el espesor de la película de óxido 3 no está particularmente limitado, es preferible un espesor fino. Si la película de óxido 3 es delgada, aumentan las características de transferencia de calor del miembro ferrítico de transferencia de calor 4. Por lo tanto, se pueden mejorar las características de transferencia de calor de la caldera. Cuando el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 se utiliza durante un largo periodo de tiempo, la película de óxido 3 se hace más gruesa. La película de óxido 3 también se hace más gruesa en un caso en el que la temperatura para un tratamiento de oxidación con vapor del miembro ferrítico de transferencia de calor 4 es alta. Cuando se realiza un tratamiento de oxidación y un tratamiento de oxidación con vapor que se describen más adelante, la capa oxidada B y la capa oxidada C tienen casi el mismo espesor. En consecuencia, en un caso en el que la capa oxidada C es delgada, la película de óxido 3 también será delgada.

Los espesores de la capa oxidada B y de la capa oxidada C se determinan por el mismo método que el utilizado para determinar el espesor de la capa oxidada A. Se prepara el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 que ha sido sometido al tratamiento de oxidación con vapor que se describe más adelante. El miembro ferrítico de transferencia de calor 4 preparado se observa mediante SEM por el mismo método que el utilizado para determinar el espesor de la capa oxidada A. La capa oxidada B y la capa oxidada C se distinguen entre sí mediante una diferencia de contraste obtenida con una imagen de electrones retrodispersados SEM. El contraste de la capa oxidada B es más oscuro que el contraste de la capa oxidada C. Los espesores respectivos de la capa oxidada B y de la capa oxidada C se determinan por el mismo método que el utilizado para determinar el espesor de la capa oxidada A.

[Método para producir un miembro ferrítico de transferencia de calor 4]

Un método para producir el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 según la presente invención incluye un

proceso de tratamiento de oxidación con vapor.

[Proceso de tratamiento de oxidación con vapor]

5 El acero ferrítico resistente al calor sometido al tratamiento de oxidación antes mencionado se somete a un tratamiento de oxidación con vapor. El tratamiento de oxidación con vapor se realiza exponiendo el acero ferrítico resistente al calor al vapor a una temperatura en un intervalo de 500 a 650 °C. El límite superior del periodo de tiempo del tratamiento de oxidación con vapor no está particularmente limitado, siempre que el periodo de tiempo del tratamiento no sea inferior a 100 horas. Realizando el tratamiento de oxidación con vapor, la capa oxidada A cambia a la película de óxido 3 que incluye la capa oxidada B y la capa oxidada C. Por este medio, la película de óxido 3 que incluye la capa oxidada B y la capa oxidada C se forma sobre el material base 2.

15 El miembro ferrítico de transferencia de calor 4 se produce mediante los procesos anteriores. Al exponer el acero ferrítico resistente al calor 1 a un entorno de vapor a alta temperatura, se obtiene un efecto similar al obtenido en el caso de realizar el tratamiento de oxidación con vapor. Es decir, si el acero ferrítico resistente al calor 1 se expone a un entorno de vapor a alta temperatura durante al menos 100 horas, el miembro ferrítico de transferencia de calor 4 puede fabricarse incluso sin realizar un tratamiento de oxidación con vapor, estando este método de producción de la transferencia de calor ferrítico fuera de la invención reivindicada.

### 20 Ejemplos

25 Se fabricaron piezas de fundición con las composiciones químicas indicadas en la Tabla 1 y se realizó un tratamiento de oxidación y un tratamiento de oxidación con vapor en las condiciones indicadas en la Tabla 2. Específicamente, se prepararon lingotes que tenían las composiciones químicas mostradas en la Tabla 1. Cada uno de los lingotes obtenidos se sometió a laminación en caliente y laminación en frío para producir una chapa de acero, que se adoptó como material base. Se preparó una probeta de ensayo a partir de cada uno de los materiales de base obtenidos, y cada probeta de ensayo se sometió a un tratamiento de oxidación en las condiciones indicadas en la Tabla 2.

[Tabla 1]

TABLA 1

N.º de acero	Composición química (% en masa: el resto es Fe e impurezas)												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Al sol.	Mo, Ta, W, Re	Otros			
1	0,07	0,20	0,33	0,013	0,001	11,6	0,02	0,01	1,6W	-			
2	0,11	0,25	0,40	0,015	<0,001	8,9	0,04	0,006	0,9Mo	0,2V			
3	0,08	0,15	0,48	0,009	0,002	9,0	0,03	0,02	0,5Mo, 1,9W	0,06Nb, 0,004B			
4	0,08	0,25	0,49	0,011	0,004	9,1	0,01	0,02	2,8Ta	2,6Co, 0,05Zr, 0,02Ca			
5	0,07	0,11	0,16	0,013	0,002	8,8	0,04	0,01	2,2Re	0,02Nd			
6	0,08	0,18	0,56	0,011	0,002	9,2	0,03	0,02	0,8Mo	0,25Ti, 0,01Mg			
7	0,07	0,14	0,51	0,013	0,002	8,9	0,04	0,01	2,0W	0,3Hf			
8	0,05	0,08	0,21	0,014	0,001	9,1	0,03	0,03	0,5Ta, 4,3Re	0,3Cu, 1,2Ni, 0,03Ce			
9	0,12	0,31	0,55	0,014	0,002	8,9	0,03	0,02	0,6Mo, 1,6W	0,05Nb, 0,03Nd			
10	0,11	0,32	0,41	0,011	0,003	9,4	0,04	0,01	-	-			
11	0,11	0,16	0,45	0,013	0,001	15,4	0,02	0,02	1,5Mo	1,6Cu, 1,3Ni			
12	0,15	0,25	0,64	0,009	0,002	5,2	0,04	0,02	0,9Mo	0,2V			
13	0,09	0,33	0,32	0,013	0,001	9,6	0,03	0,01	8,1W	0,03La, 0,003B			

[Tabla 2]

TABLA 2

N.º de ensayo	N.º de acero	Tratamiento de oxidación				Capa oxidada A			Tratamiento de oxidación con vapor		Capa oxidada B		Capa oxidada C			Evaluación del rendimiento	
		Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Relación CO/CO <sub>2</sub>	Relación (CO+CO <sub>2</sub> )/N <sub>2</sub>	Relación	Espesor (µm)	Cantidad total de Cr+Mn (% en masa)	Cantidad total de Mo+Ta+W+Re (% en masa)	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Relación en volumen de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Relación en volumen de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Relación en volumen de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Cantidad total de Cr+Mn (% en masa)	Cantidad de Mo+Ta+W+Re (% en masa)	Conductividad térmica de la capa oxidada C (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
1	1	1050	10	1.2	0.2	2.3	41.7	2.0	560	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (96)	1.2	4.7	25.6	2.1	1.3	23.5
2	1	1150	1	0.8	0.5	12.5	49.2	2.5	560	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (97)	4.2	8.5	35.4	3.3	1.0	13.2
3	2	1060	20	1.0	0.6	4.6	35.9	1.3	600	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99)	<0.1	<0.1	20.4	2.0	1.5	34.2
4	2	-	-	-	-	-	-	-	600	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (85)	8.5	10.2	26.8	0.8	1.0	20.9
5	2	850	15	1.2	0.3	0.2	32.2	0.4	600	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	<0.1	<0.1	19.6	0.4	1.0	25.4
6	2	1050	12	1.3	0.8	2.6	30.5	1.6	600	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (94)	0.3	<0.1	20.7	3.3	1.7	37.9
7	2	1070	20	0.4	0.2	4.1	8.2	0.7	630	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (65)	<0.1	<0.1	3.7	3.2	3.4	77.8
8	2	1080	80	1.6	0.4	6.9	6.5	1.8	600	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	<0.1	<0.1	3.2	3.1	3.2	72.8
9	3	1040	2	1.6	0.3	1.1	22.8	8.7	630	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (97)	<0.1	<0.1	12.4	13.5	2.5	52.6
10	3	1130	30	0.7	0.2	23.5	34.5	0.7	560	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	<0.1	1.1	27.4	1.1	1.2	31.7
11	3	1040	15	0.9	0.5	1.9	34.2	3.4	600	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (98)	<0.1	<0.1	19.1	6.0	2.0	34.2
12	4	960	20	1.2	0.3	1.3	25.6	5.6	5000	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	<0.1	<0.1	18.3	13.5	2.7	43.5
13	5	1120	5	0.9	0.3	3.2	28.9	4.3	560	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (93)	0.8	2.5	24.1	4.8	1.7	32.8
14	6	1060	10	1.0	0.2	2.4	28.5	0.9	560	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (95)	<0.1	<0.1	21.0	1.9	1.4	22.6
15	7	1060	10	1.0	0.7	3.5	27.6	2.6	560	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (98)	<0.1	<0.1	19.3	5.8	2.0	34.6
16	8	1080	0.5	1.2	0.4	0.5	24.2	12.9	560	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	<0.1	<0.1	11.5	17.2	3.5	65.4
17	9	1050	12	1.1	0.4	1.8	30.4	1.6	630	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	<0.1	<0.1	22.4	2.5	1.5	25.2
18	10	1050	10	1.1	0.3	4.5	28.6	<0.1	560	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	<0.1	3.8	26.4	<0.1	1.1	24.3
19	11	1040	15	1.1	0.4	1.3	47.6	2.7	600	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (95)	0.4	34.2	56.7	3.4	0.8	18.9
20	12	1060	12	1.0	0.3	13.2	16.3	2.1	600	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (97)	<0.1	<0.1	1.3	2.2	3.3	82.4
21	13	1060	15	1.0	0.3	2.9	22.9	13.9	580	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (95)	<0.1	<0.1	13.2	18.6	3.6	72.5
22	2	1060	20	1.0	1.3	2.4	10.6	0.7	600	5000	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (97)	<0.1	<0.1	4.6	1.2	3.4	70.1

[Ensayo de medición del espesor de la capa oxidada A]

El espesor de la capa oxidada A de cada probeta se determinó por el método descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5

[Ensayo de medición del contenido de elementos metálicos de la capa oxidada A]

El contenido de cada elemento metálico en una sección transversal de cada probeta se determinó por el método descrito anteriormente. Para la capa oxidada A, se determinó el contenido total (% en masa) de Cr y Mn, y el contenido total (% en masa) de Mo, Ta, W y Re. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

10

Cada probeta se sometió a un tratamiento de oxidación con vapor en las condiciones indicadas en la Tabla 2. Cada una de las probetas obtenidas se sometió a los siguientes ensayos de medición.

[Ensayos para medir la relación en volumen de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la capa oxidada B, y la relación en volumen de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la capa oxidada C]

15

La relación en volumen total de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en una sección transversal (es decir, una sección transversal de la capa oxidada B) de cada probeta de ensayo se determinó por el método descrito anteriormente. Por otro lado, se determinó la relación en volumen de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en una sección transversal de la capa oxidada C. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

20

[Ensayo de medición del contenido de elementos metálicos]

El contenido de cada elemento metálico en una sección transversal de cada probeta se determinó por el método descrito anteriormente. Con respecto a la capa oxidada B, se determinó el contenido total (% en masa) de Cr y Mn. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Con respecto a la capa oxidada C, se determinó el contenido total (% en masa) de Cr y Mn, y el contenido total (% en masa) de Mo, Ta, W y Re. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

25

[Ensayo de medición de la conductividad térmica de la capa oxidada C]

La conductividad térmica de la capa oxidada C de cada probeta se determinó por el método descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

30

[Ensayo de medición del espesor de la capa oxidada C]

El espesor de la capa oxidada C de cada probeta se determinó por el método descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

35

[Resultados de la evaluación]

Con referencia a la Tabla 1 y la Tabla 2, las condiciones de producción de los aceros de los ensayos n.º 1, 3, 6, 9, 11 a 13, 15 y 17 eran adecuadas. Por lo tanto, la capa oxidada A de cada uno de estos números de ensayo contenía Cr y Mn en una cantidad total en un intervalo del 20 al 45 %, y contenía uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que consiste en Mo, Ta, W y Re en una cantidad total en un intervalo del 1 al 10 %. Como resultado, la capa oxidada B formada sobre el material base tras el tratamiento de oxidación con vapor contenía  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en una cantidad total del 80 % o mayor en % en volumen. Además, el contenido total de Cr+Mn en la capa oxidada C estaba en un intervalo de más del 5 % al 30 %, y el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada estaba en un intervalo del 1 al 15 %. Como resultado, la conductividad térmica de la capa oxidada C estaba dentro del intervalo de 1,2 a 3,0  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , por lo que presentaba una conductividad térmica excelente. Además, el espesor de la capa oxidada C no era superior a 60  $\mu\text{m}$ , por lo que presentaba excelentes propiedades de resistencia a la oxidación por vapor.

40

45

En cambio, en el ensayo n.º 2, la temperatura del tratamiento de oxidación era demasiado elevada y, en consecuencia, la cantidad total de Cr y Mn en la capa oxidada A era superior al 45 %. Por lo tanto, la cantidad de Cr+Mn en la capa oxidada C era superior al 30 %, y la conductividad térmica era inferior a 1,2  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

50

En el ensayo n.º 4, aunque la composición química era adecuada, no se realizó un tratamiento de oxidación y no se formó la capa oxidada A. Por consiguiente, la conductividad térmica de la capa oxidada C era inferior a 1,2  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Se considera que debido a que la cantidad total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada C era inferior al 1 %, la conductividad térmica disminuyó.

55

En el ensayo n.º 5, dado que la temperatura del tratamiento de oxidación era demasiado baja, la cantidad total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada A era del 0,4 %, que era demasiado baja. Por consiguiente, la cantidad total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada C era inferior al 1,0 %. Como resultado, la conductividad térmica de la capa oxidada C era de 1,0  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , que era demasiado baja.

60

En el ensayo n.º 7, la relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  en el tratamiento de oxidación era inferior a 0,6. Por lo tanto, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A era inferior al 20 %. Por consiguiente, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada C no era superior al 5 %, y la conductividad térmica de la capa oxidada C era superior a 3,0  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Además, dado que la relación en volumen de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la capa oxidada B era inferior al 80 %, el flujo entrante de oxígeno era grande

65

y se promovía el crecimiento de la capa oxidada C, y el espesor de la capa oxidada C era superior a 60 µm.

5 En el ensayo n.º 8, aunque la composición química era adecuada, el periodo de tratamiento de oxidación era demasiado largo. Por lo tanto, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A era del 6,5 %, que era demasiado bajo. Por consiguiente, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada C era del 3,2 %, que era demasiado bajo. Como resultado, la conductividad térmica de la capa oxidada C era de 3,2 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, la cual era demasiado alta. Por otro lado, en el ensayo n.º 8, el espesor de la capa oxidada C era superior a 60 µm. Se considera que esto se debió a que la conductividad térmica de la capa oxidada C era demasiado alta.

10 En el ensayo n.º 16, el periodo de tratamiento de oxidación era demasiado corto. Por lo tanto, el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada A era del 12,9 %, la cual era demasiado alta. Por consiguiente, el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada C era del 17,2 %, la cual era demasiado alta. Como resultado, la conductividad térmica de la capa oxidada C era de 3,5 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, la cual era demasiado alta. Por otro lado, en el ensayo n.º 16, el espesor de la capa oxidada C era superior a 60 µm. Se considera que esto se debió a que la conductividad térmica de la capa oxidada C era demasiado alta.

20 En el ensayo n.º 18, el acero no contenía ninguno de los elementos específicos de formación de capa oxidada. Por lo tanto, aunque el método de producción era el adecuado, el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada A era inferior al 0,1 %, que era demasiado baja. Por consiguiente, el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada C era inferior al 0,1 %, que era demasiado baja. Como resultado, la conductividad térmica de la capa oxidada C era de 1,1 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, que era demasiado baja.

25 En el ensayo n.º 19, el contenido de Co era demasiado alto. Por lo tanto, aunque el método de producción era el adecuado, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A era del 47,6 %, la cual era demasiado alta. Por consiguiente, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada C era del 56,7 %, que era demasiado alto. Como resultado, la conductividad térmica de la capa oxidada C era de 0,8 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, que era demasiado baja.

30 En el ensayo n.º 20, el contenido de Cr era demasiado bajo. Por lo tanto, aunque el método de producción era el adecuado, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A era del 16,3 %, que era demasiado baja. Por consiguiente, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada C era del 1,3 %, que era demasiado baja. Como resultado, la conductividad térmica de la capa oxidada C era de 3,3 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, la cual era demasiado alta. Por otro lado, en el ensayo n.º 20, el espesor de la capa oxidada C era superior a 60 µm. Se considera que esto se debió a que la conductividad térmica de la capa oxidada C era demasiado alta.

40 En el ensayo n.º 21, el contenido de los elementos específicos de formación de la capa oxidada era demasiado elevado. Por lo tanto, el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada A era del 13,9 %, la cual era demasiado alta. Por consiguiente, el contenido total de los elementos específicos de formación de la capa oxidada en la capa oxidada C era del 18,6 %, la cual era demasiado alta. Como resultado, la conductividad térmica de la capa oxidada C era de 3,8 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, la cual era demasiado alta. Por otro lado, en el ensayo n.º 21 el espesor de la capa oxidada C era superior a 60 µm. Se considera que esto se debió a que la conductividad térmica de la capa oxidada C era demasiado alta.

45 En el ensayo n.º 22, la relación (CO+CO<sub>2</sub>)/N<sub>2</sub> era superior a 1,0. Por lo tanto, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada A era del 10,6 %, que era demasiado baja. Por consiguiente, el contenido total de Cr y Mn en la capa oxidada C era del 4,6 %, que era demasiado baja. Como resultado, la conductividad térmica de la capa oxidada C era de 3,4 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, la cual era demasiado alta. Por otro lado, en el ensayo n.º 22, el espesor de la capa oxidada C era superior a 60 µm. Se considera que esto se debió a que la conductividad térmica de la capa oxidada C era demasiado alta.

50 Una realización de la presente invención se ha descrito anteriormente. Sin embargo, la realización anterior es meramente un ejemplo para poner en práctica la presente invención. En consecuencia, la presente invención no se limita a la realización anterior, y la realización anterior puede modificarse adecuadamente dentro de un intervalo que no se desvíe de las reivindicaciones.

55

#### Lista de signos de referencia

- 1 Acero ferrítico resistente al calor
- 2 Material base
- 3 Película de óxido
- 4 Miembro ferrítico de transferencia de calor
- A Capa oxidada A
- B Capa oxidada B
- C Capa oxidada C

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de acero ferrítico resistente al calor, en donde el acero inoxidable ferrítico resistente al calor comprende:

- 5 un material base, y  
una capa oxidada A sobre una superficie del material base;  
en donde:  
10 el material base tiene una composición química que consiste en, en % en masa:  
C: del 0,01 al 0,3 %,  
Si: del 0,01 al 2,0 %,  
Mn: del 0,01 al 2,0 %,  
P: 0,10 % o menos,  
S: 0,03 % o menos,  
15 Cr: del 7,0 al 14,0 %,  
N: del 0,005 al 0,15 %, sol. Al: del 0,001 al 0,3 %, uno o más tipos de elemento seleccionados de un grupo que consiste en Mo: del 0 al 5,0 %, Ta: del 0 al 5,0 %, W: del 0 al 5,0 % y Re: del 0 al 5,0 %: del 0,5 al 7,0 % en total,  
20 uno o más tipos de elemento seleccionados de un grupo que consiste en Cu: del 0,005 al 5,0 %, Ni: del 0,005 al 5,0 %, y Co: del 0,005 al 5,0 %,  
Ti: del 0 al 1,0 %,  
V: del 0 al 1,0 %,  
Nb: del 0 al 1,0 %,  
Hf: del 0 al 1,0 %,  
25 Ca: del 0 al 0,1 %,  
Mg: del 0 al 0,1 %,  
Zr: del 0 al 0,1 %,  
B: del 0 al 0,1 %, y  
metal de tierras raras: del 0 al 0,1 %,  
30 siendo el resto Fe e impurezas;  
en donde el metal de tierras raras es uno o más tipos de elementos seleccionados de los elementos con números atómicos 39, 57 a 71 y 89 a 103, y  
la capa oxidada A tiene una composición química que excluye el oxígeno y el carbono que contiene, en % en masa, medida según el método indicado en la descripción:  
35 Cr y Mn: del 20 al 45 % en total, y  
uno o más tipos de elemento seleccionados de un grupo que consiste en Mo, Ta, W y Re: del 0,5 al 10 % en total, en donde el método incluye un proceso de preparación y un proceso de tratamiento de oxidación, en donde en el proceso de preparación, se prepara el material base con la composición química antes mencionada, y  
40 el proceso de tratamiento de oxidación se lleva a cabo en el material base antes mencionado preparado en el proceso de preparación calentando el material base preparado en el proceso de preparación en una atmósfera de gas que contiene CO, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, en donde la relación CO/CO<sub>2</sub> del gas utilizado en el tratamiento de oxidación es de 0,6 o mayor en relación en volumen y la relación (CO+CO<sub>2</sub>)/N<sub>2</sub> del gas utilizado en el tratamiento de oxidación se ajusta a no más de 1,0 en relación en volumen; y  
45 la temperatura del proceso de tratamiento de oxidación está en un intervalo de 900 a 1130 °C y el tiempo de tratamiento de oxidación está en un intervalo de 1 minuto a 1 hora.

2. Un método para producir un miembro ferrítico de transferencia de calor, comprendiendo el método el método de producción de acero ferrítico resistente al calor de la reivindicación 1, y que comprende además realizar un tratamiento de oxidación con vapor exponiendo el acero ferrítico resistente al calor a vapor a una temperatura en un intervalo de 500 y 650 °C durante no menos de 100 horas, en donde el miembro ferrítico de transferencia de calor, comprende:

- un material base que tiene una composición química que consiste en, en % en masa:  
55 C: del 0,01 al 0,3 %,  
Si: del 0,01 al 2,0 %,  
Mn: del 0,01 al 2,0 %,  
P: 0,10 % o menos,  
S: 0,03 % o menos,  
60 Cr: del 7,0 al 14,0 %,  
N: del 0,005 al 0,15 %, sol. Al: del 0,001 al 0,3 %, uno o más tipos de elemento seleccionados de un grupo que consiste en Mo: del 0 al 5,0 %, Ta: del 0 al 5,0 %, W: del 0 al 5,0 % y Re: del 0 al 5,0 %: del 0,5 al 7,0 % en total,  
65 uno o más tipos de elemento seleccionados de un grupo que consiste en Cu: del 0,005 al 5,0 %, Ni: del 0,005 al 5,0 %, y Co: del 0,005 al 5,0 %,  
Ti: del 0 al 1,0 %, y

## ES 3 024 473 T3

- V: del 0 al 1,0 %,  
Nb: del 0 al 1,0 %,  
Hf: del 0 al 1,0 %,  
Ca: del 0 al 0,1 %,  
5 Mg: del 0 al 0,1 %,  
Zr: del 0 al 0,1 %,  
B: del 0 al 0,1 %, y  
metal de tierras raras: del 0 al 0,1 %, siendo el resto Fe e impurezas;  
10 en donde el metal de tierras raras es uno o más tipos de elementos seleccionados de los elementos con números atómicos 39, 57 a 71 y 89 a 103, y una película de óxido sobre una superficie del material base; en donde:  
la película de óxido comprende:  
15 una capa oxidada B que contiene  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en una cantidad total del 80 % o mayor en % en volumen, medida según el método descrito en la descripción, y una capa oxidada C que está dispuesta entre la capa oxidada B y el material base; la capa oxidada C entra en contacto con el material base; y una composición química que excluye el oxígeno y el carbono de la capa oxidada C contiene, en % en masa, medida según el método indicado en la descripción:  
20 Cr y Mn: más del 5 % al 30 % en total, y uno o más tipos de elemento seleccionados de un grupo que consiste en Mo, Ta, W y Re: del 1 al 15 % en total, en donde en la capa oxidada C, el Cr y el Mn están presentes como óxidos representados por la fórmula química  $(\text{Fe}, \text{M})_3\text{O}_4$  en la que el Cr y el Mn están sustituidos por M y los óxidos representados por la fórmula química  $(\text{Fe}, \text{M})_3\text{O}_4$  son óxidos que tienen una estructura cristalina denominada espinela que es la misma que la del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y en la que una parte del Fe está sustituida por Cr y Mn.  
25

FIG. 1

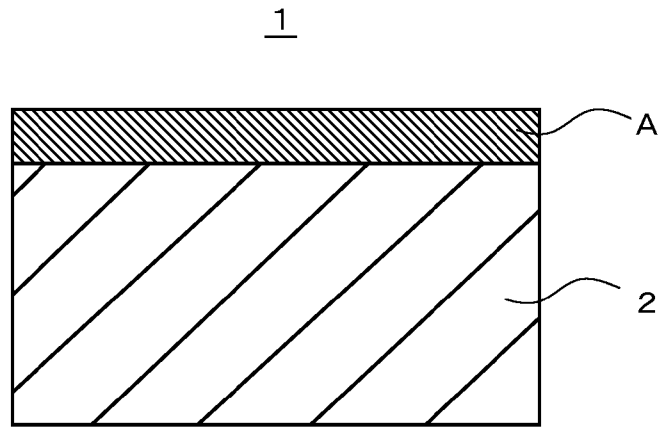


FIG. 2

