

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年5月30日(30.05.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/077363 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 8/18 (2006.01) C22C 38/38 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/080198
- (22) 国際出願日: 2012年11月21日(21.11.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-255461 2011年11月22日(22.11.2011) JP
特願 2011-275725 2011年12月16日(16.12.2011) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西山 佳孝(NISHIYAMA, Yoshitaka); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 松尾 洋(MATSUO, Hiroshi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 大塚 俊一(OTSUKA, Shunichi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 上羽 秀敏, 外(UEBA Hidetoshi et al.); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目4番1
- 6号 アクア堂島西館 インテリクス国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2013/077363 A1

(54) Title: FERRITIC HEAT-RESISTANT STEEL, AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: フェライト系耐熱鋼及びその製造方法

(57) Abstract: This ferritic heat-resistant steel comprises: a substrate, comprising, in terms of mass%, 0.01-0.3% C, 0.01-2% Si, 0.01-2% Mn, 0.10% or less P, 0.03% or less S, 7.5-14.0% Cr, 0.3% or less sol. Al, and 0.005-0.15% N, with the remainder being Fe and impurities; and an oxide film which is formed on the substrate, and which comprises 25-97% Fe and 3-75% Cr. This ferritic heat-resistant steel exhibits excellent selective light absorption properties, and oxidation resistance.

(57) 要約: 本実施形態によるフェライト系耐熱鋼は、質量%で、C: 0.01~0.3%、Si: 0.01~2%、Mn: 0.01~2%、P: 0.10%以下、S: 0.03%以下、Cr: 7.5~14.0%、sol. Al: 0.3%以下、及びN: 0.005~0.15%を含有し、残部はFe及び不純物からなる基材と、基材上に形成され、25~97%のFeと、3~75%のCrとを含有する酸化皮膜とを備える。本実施形態のフェライト系耐熱鋼は、光選択吸収性及び耐酸化性に優れる。

明 細 書

発明の名称：フェライト系耐熱鋼及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は耐熱鋼及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、フェライト系耐熱鋼及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、省エネルギーを目的として、高効率のボイラの開発が進められている。たとえば、超々臨界圧ボイラは、従来よりも蒸気の温度及び圧力を高めることにより、エネルギー効率を高める。また、化石燃料以外の燃料として、廃棄物やバイオマスを利用するボイラの開発も進められている。さらに、太陽熱を利用した発電用ボイラの開発も進められている。特に、太陽熱発電用ボイラは、省エネルギー及び環境保全の観点から注目されている。これらのボイラの熱交換器等の鋼材としてフェライト系耐熱鋼が利用される場合がある。ボイラ蒸気温度は高温であり、600℃近くに達する場合もある。このような用途に利用されるフェライト系耐熱鋼では、優れた光選択吸収性が求められる。

[0003] 光選択吸収性とは、異なる波長域で吸収性が変化する特性である。光選択吸収性に優れるとは、可視～近赤外領域（波長0.3～1 μ m、以下、「低波長側」という）の光（電磁波）に対しては、吸収性が高く、中～遠赤外領域（波長2.5～25 μ m、以下、「高波長側」という）の光（電磁波）に対しては、放射率が低いことを意味する。換言すれば、光選択吸収性とは、低波長側の光の反射率が低く、高波長側の光の反射率が高いことを意味する。

[0004] 優れた光選択吸収性を得るために、これまでに種々の方法が提案されている。特開昭52-126434号公報（特許文献1）及び特開昭58-195746号公報（特許文献2）は、鋼材表面に有機質の塗膜を形成して光選択吸収性を高める。特許文献1に開示される塗料は、エネルギーバンド幅0

、4～1.5 eVの半導体粒子、ポリビニルブチラール有機質バインダ、及び、溶媒からなる。特許文献2に開示される光選択吸収膜用塗料は、カルボン酸アミド共重合体、酸化物、及び、溶剤系塗料を含有する。

[0005] 特開昭53-75132号公報（特許文献3）、特開昭60-57157号公報（特許文献4）及び特開昭62-182553号公報（特許文献5）は、光選択吸収性を得るために、化成処理等により、鋼の表面に四酸化三鉄（ Fe_3O_4 ：マグネタイト）を形成する。具体的には、特許文献3では、鉄を主成分とする基材を高温アルカリ溶液に浸漬して、マグネタイトからなる選択吸収膜を形成する。特許文献4では、鉄を主成分とする基材に対して酸性溶液中で電解酸化を実施することにより、マグネタイトからなる選択吸収膜を形成する。特許文献5では、鉄を主成分とする基材の表面に鉄メッキを施した後、酸性溶液中で電解酸化してマグネタイトからなる選択吸収膜を形成する。

[0006] 特開昭55-77667号公報（特許文献6）では、化成処理法等により、500～2000 Åの膜厚を有し11.00～26.00重量%のCrを含有するFe主体の酸化皮膜を鋼の表面に形成し、かつ、酸化皮膜の表面を鏡面とする。これにより、光選択吸収性が高まると記載されている。

[0007] 特開平7-325212号公報（特許文献7）では、溶射により鋼の表面に酸化鉄からなる皮膜を形成する。これにより、光選択吸収性が高まると記載されている。

発明の開示

[0008] 近年では、発電効率を高めるために、太陽光発電のボイラ蒸気温度は500～600℃の高温となっており、将来はさらなる高温化も予想される。このような高温環境において、光選択吸収性を維持するのは困難である。特許文献1及び特許文献2に記載の塗膜は有機質であるため、上述の高温環境には適用しにくい。特許文献3～5の酸化皮膜はマグネタイトからなる。そのため、高温での放射性、つまり、高波長側での放射性が高く、光選択吸収性に劣る。特許文献6の酸化皮膜も高温における光選択吸収性が低い可能性が

ある。特許文献7の酸化皮膜も、特に高温での放射性、つまり、高波長側での放射性が高い可能性がある。

[0009] 本発明の目的は、光選択吸収性に優れるフェライト系耐熱鋼を提供することである。

[0010] 本発明によるフェライト系耐熱鋼は、質量%で、C : 0.01~0.3%、Si : 0.01~2%、Mn : 0.01~2%、P : 0.10%以下、S : 0.03%以下、Cr : 7.5~14.0%、sol. Al : 0.3%以下、及びN : 0.005~0.15%を含有し、残部はFe及び不純物からなる基材と、基材上に形成され、酸素及び炭素を除いた化学組成が25~97%のFeと3~75%のCrとを含有する酸化皮膜とを備える。酸化皮膜は、スピネル型酸化物と Cr_2O_3 とを含有する。

[0011] 本発明によるフェライト系耐熱鋼は、光選択吸収性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態を詳しく説明する。元素の含有量の「%」は、特に断りがない限り、質量%を意味する。

[0013] 本発明者らは、光選択吸収性に優れるフェライト系耐熱鋼について研究及び検討した。その結果、本発明者らは次の知見を得た。

[0014] (1) 種々の酸化物のうち、Fe系酸化物である四酸化三鉄（以下、マグネタイトという）は可視~近赤外領域（波長0.3~1 μ m、「低波長側」）の光（電磁波）に対しては、優れた吸収性を示す。しかしながら、中~遠赤外領域（波長2.5~25 μ m、「高波長側」）の光（電磁波）に対しては、放射性が高い。つまり、500~600 $^{\circ}$ Cといった高温環境において、熱を放射しやすい。

[0015] (2) マグネタイトを薄くすれば、高波長側の光（電磁波）に対する放射性が低下する。しかしながら、極薄のマグネタイトからなる酸化皮膜を形成しても、高温環境下では、基材から酸化皮膜にFeが拡散して酸化皮膜が成長し、厚くなる。酸化皮膜が厚くなれば、光選択吸収性は低下する。

[0016] (3) 酸化皮膜がFe系酸化物とCr系酸化物とを含有する場合、又は、

酸化皮膜中のFe系酸化物自体がCrを含有する場合、高波長側での放射性を抑制できる。酸化皮膜中のCrはさらに、高温環境下における酸化皮膜の成長を抑制する。そのため、Crは、酸化皮膜の光選択吸収性を長時間にわたり維持することができる。

[0017] (4) 酸化皮膜の化学組成が25～97%のFeと、3～75%のCrとを含有すれば、光選択吸収性に優れたフェライト系耐熱鋼が得られる。

[0018] (5) 好ましくは、酸化皮膜は、スピネル型酸化物と、 Cr_2O_3 （クロミア）とを含有する。本明細書において、スピネル型酸化物は、マグネタイトも含む。マグネタイト以外のスピネル型酸化物はたとえば、Fe及びCrを含有し、スピネル型構造を有する酸化物である。

[0019] Cr_2O_3 は、高波長側の反射率を高め、鋼の熱放射を抑制する。 Cr_2O_3 はさらに、耐酸化性を高める。したがって、酸化皮膜がスピネル型酸化物だけでなく、 Cr_2O_3 を含有すれば、その酸化皮膜を有するフェライト系耐熱鋼の耐酸化性は優れ、かつ、光選択吸収性も優れる。具体的には、低波長側の光（電磁波）の反射率が低く、高波長側の光の反射率が高くなる。

[0020] (6) より好ましくは、X線表面分析（XRD法）により得られたスピネル型酸化物の最大回折ピーク強度を I_s 、 Cr_2O_3 の最大回折ピーク強度を I_c と定義した場合、式（1）を満たせば、フェライト系耐熱鋼は、優れた光選択吸収性を得る。式（1）を満たせば、高波長側の反射率を高めるのに十分な量の Cr_2O_3 が酸化皮膜に含まれるためである。

$$0.010 \leq I_c / I_s \leq 10 \quad (1)$$

[0021] (7) さらに好ましくは、酸化皮膜中に含有される Fe_2O_3 （ヘマタイト）は抑制される。酸化皮膜中に含有される Fe_2O_3 が多ければ、酸化皮膜の低波長側の光（電磁波）の反射率が高くなり、高波長側の光の反射率が低くなる。その結果、光選択吸収性が低下する。したがって、酸化皮膜中の Fe_2O_3 （ヘマタイト）は少ない方が好ましい。

[0022] より具体的には、 Fe_2O_3 の最大回折ピーク強度を I_h と定義した場合、式（2）を満たすのが好ましい。製造されたフェライト系耐熱鋼の酸化皮膜

が式(2)を満たせば、 Fe_2O_3 の含有量に対して、高波長側の反射率を高めるのに十分な量の Cr_2O_3 が酸化皮膜に含まれるため、優れた光選択吸収性が得られる。

$$I_h / (I_s + I_c) \leq 0.05 \quad (2)$$

[0023] (8) フェライト系耐熱鋼の酸化皮膜は、酸化処理により生成される。酸化処理において、ガス雰囲気中の酸素分圧 P_{O_2} (atm) が式(3)を満たせば、 Fe_2O_3 が有効に抑制される。より具体的には、酸素分圧 P_{O_2} (atm) が式(3)を満たせば、生成される酸化皮膜は、式(2)を満たす。

$$P_{O_2} \leq 2.76 \times 10^{15} \times \exp \{ -493.6 \times 10^3 / (RT) \}$$

(3)

ここで、Rは気体定数で、単位は $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ である。Tは温度で、単位はKである。

[0024] 以上の知見に基づいて完成した本実施の形態によるフェライト系耐熱鋼及びその製造方法は次のとおりである。

[0025] 本実施の形態によるフェライト系耐熱鋼は、基材と酸化皮膜とを備える。基材は、質量%で、C: 0.01~0.3%、Si: 0.01~2%、Mn: 0.01~2%、P: 0.10%以下、S: 0.03%以下、Cr: 7.5~14.0%、sol. Al: 0.3%以下、及びN: 0.005~0.15%を含有し、残部はFe及び不純物からなる。酸化皮膜は、基材上に形成され、酸化皮膜における酸素及び炭素を除いた化学組成は25~97%のFeと、3~75%のCrとを含有する。酸化皮膜は、スピネル型酸化物と Cr_2O_3 とを含有する。

[0026] この場合、フェライト系耐熱鋼は、優れた光選択吸収性を有する。

[0027] 好ましくは、X線回折により得られる Cr_2O_3 の最大回折ピーク強度を I_c 、前記X線回折により得られるスピネル型酸化物の最大回折ピーク強度を I_s とするととき、以下の式(1)を満足する。

$$0.010 \leq I_c / I_s \leq 10 \quad (1)$$

[0028] この場合、優れた光選択吸収性が得られる。

[0029] 上述のフェライト系耐熱鋼の基材はさらに、Feの一部に代えて、第1群～第4群から選択された1種又は2種以上の元素を含有してもよい。

第1群：Cu：5%以下、Ni：5%以下及びCo：5%以下

第2群：Ti：1.0%以下、V：1.0%以下、Nb：1.0%以下、Zr：1.0%以下及びHf：1.0%以下

第3群：Mo：5%以下、Ta：5%以下、W：5%以下及びRe：5%以下

第4群：Ca：0.1%以下、Mg：0.1%以下、B：0.1%以下及び希土類金属（REM）：0.1%以下

[0030] 本実施の形態によるフェライト系耐熱鋼の製造方法は、上述の化学組成を有する基材を準備する工程と、基材を、酸素分圧 P_{O_2} （atm）が式（3）を満足するガス雰囲気中で500～1150℃で酸化処理して、基材上に酸化皮膜を形成する工程とを備える。

$$P_{O_2} \leq 2.76 \times 10^{15} \times \exp \left\{ -493.6 \times 10^3 / (RT) \right\}$$

（3）

ここで、Rは気体定数で、単位は $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ である。Tは温度で、単位はKである。

[0031] 本製造方法により製造されたフェライト系耐熱鋼は、優れた光選択吸収性を有する。

[0032] 以下、本実施の形態によるフェライト系耐熱鋼の詳細を説明する。

[0033] [フェライト系耐熱鋼の構成]

本実施の形態によるフェライト系耐熱鋼は、基材と、基材上に形成される酸化皮膜とを備える。

[0034] [基材の構成]

基材は、次の化学組成を有する。

[0035] C：0.01～0.3%

炭素（C）は、基材のマルテンサイト化を図るためのオーステナイト安定化元素である。炭素はさらに、炭化物を形成して鋼の高温強度を高める。一

方、C含有量が高すぎれば、炭化物が過剰に析出し、鋼の加工性及び溶接性が低下する。したがって、C含有量は0.01~0.3%である。好ましいC含有量の下限は、0.01%よりも高く、さらに好ましくは、0.03%である。好ましいC含有量の上限は、0.3%未満であり、さらに好ましくは、0.15%である。

[0036] Si : 0.01~2%

シリコン (Si) は鋼を脱酸する。Siはさらに、鋼の耐水蒸気酸化性を高める。一方、Si含有量が高すぎれば、鋼の靱性が低下する。Si含有量が高すぎればさらに、酸化皮膜がSiを含有するため、鋼が放熱しやすくなり、光選択吸収性が低下する。したがって、Si含有量は、0.01~2%である。好ましいSi含有量の下限は0.01%よりも高く、さらに好ましくは、0.05%であり、さらに好ましくは0.1%である。好ましいSi含有量の上限は、2%未満であり、さらに好ましくは1.0%であり、さらに好ましくは0.5%である。

[0037] Mn : 0.01~2%

マンガン (Mn) は、鋼を脱酸する。Mnはさらに、基材中でSと結合してMnSを形成し、鋼の熱間加工性を高める。一方、Mn含有量が高すぎれば、鋼が脆化し、鋼の高温強度も低下する。したがって、Mn含有量は、0.01~2%である。好ましいMn含有量の下限は0.01%よりも高く、さらに好ましくは、0.05%であり、さらに好ましくは、0.1%である。好ましいMn含有量の上限は2%未満であり、さらに好ましくは、1.0%であり、さらに好ましくは、0.8%である。

[0038] P : 0.10%以下

S : 0.03%以下

燐 (P) 及び硫黄 (S) はいずれも不純物である。P及びSは基材中の結晶粒界に偏析し、鋼の熱間加工性を低下する。P及びSはさらに、酸化皮膜と基材との界面に濃化し、酸化皮膜の密着性を低下する。したがって、P含有量及びS含有量はなるべく低い方が好ましい。P含有量は0.10%以下

であり、S含有量は0.03%以下である。好ましいP含有量は0.03%以下であり、好ましいS含有量は0.015%以下である。

[0039] Cr : 7.5 ~ 14.0%

クロム (Cr) は、鋼の耐酸化性を高める。Crはさらに、酸化皮膜中に含有され、鋼の光選択吸収性を高める。特に、高波長側の反射率を高め、鋼の熱の放射の抑制に寄与する。Crはさらに、鋼の酸化皮膜に対する密着性を高める。一方、Cr含有量が高すぎれば、デルタフェライト量が増大し、鋼の強度及び靱性が低下する。さらに、酸化処理により、基材上の酸化皮膜にCr₂O₃を多く含有することになり、特に、低波長側の光吸収が低下する。したがって、Cr含有量は、7.5 ~ 14.0%である。好ましいCr含有量の下限は、7.5%よりも高く、さらに好ましくは、7.7%であり、さらに好ましくは、8.0%である。好ましいCr含有量の上限は、14.0%未満であり、さらに好ましくは、12.0%であり、さらに好ましくは、10.0%である。

[0040] sol. Al : 0.3%以下

アルミニウム (Al) は、鋼を脱酸する。一方、Al含有量が高すぎれば、鋼の清浄度が低下し、鋼の熱間加工性が低下する。したがって、sol. Al含有量は、0.3%以下である。好ましいsol. Al含有量の下限は0.001%である。好ましいAl含有量の上限は、0.3%未満であり、さらに好ましくは、0.1%である。sol. Alとは、酸可溶Alを意味する。

[0041] N : 0.005 ~ 0.15%

窒素 (N) は、鋼を固溶強化する。Nはさらに、窒化物及び／又は炭窒化物を形成して鋼を析出強化する。一方、N含有量が高すぎれば、窒化物及び炭窒化物が粗大化し、鋼の靱性が低下する。したがって、N含有量は0.005 ~ 0.15%である。好ましいN含有量の下限は0.005%よりも高く、さらに好ましくは0.01%である。好ましいN含有量の上限は0.15%未満であり、さらに好ましくは0.10%である。

[0042] 本実施の形態によるフェライト系耐熱鋼の基材の残部は、Fe及び不純物である。本明細書でいう不純物は、鋼の原料として利用される鉱石やスクラップ、又は製造過程の環境等から混入する元素をいう。不純物はたとえば、酸素(O)である。

[0043] 本実施の形態によるフェライト系耐熱鋼の基材はさらに、Feの一部に代えて、次の第1群～第4群から選択された1種又は2種以上の元素を含有してもよい。

第1群：Cu：5%以下、Ni：5%以下及びCo：5%以下

第2群：Ti：1.0%以下、V：1.0%以下、Nb：1.0%以下、Zr：1.0%以下及びHf：1.0%以下

第3群：Mo：5%以下、Ta：5%以下、W：5%以下及びRe：5%以下

第4群：Ca：0.1%以下、Mg：0.1%以下、B：0.1%以下及び希土類金属(REM)：0.1%以下

[0044] 第1群：Cu：5%以下、Ni：5%以下及びCo：5%以下

銅(Cu)、ニッケル(Ni)及びコバルト(Co)はいずれも選択元素である。これらの元素はオーステナイト安定化元素であり、デルタフェライトの生成を抑制する。これらの元素の少なくとも1種以上が少しでも含有されれば、上記効果が得られる。一方、これらの元素含有量が高すぎれば、長時間側のクリープ強度が低下する。したがって、Cu含有量は5%以下であり、Ni含有量は5%以下であり、Co含有量は5%以下である。各元素含有量の好ましい下限はそれぞれ0.005%である。各元素含有量の好ましい上限はそれぞれ5%未満であり、さらに好ましくは3%であり、さらに好ましくは1%である。

[0045] 第2群：Ti：1.0%以下、V：1.0%以下、Nb：1.0%以下、Zr：1.0%以下及びHf：1.0%以下

チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)及びハフニウム(Hf)はいずれも選択元素である。これらの元素は、

炭化物、窒化物又は炭窒化物を形成し、鋼を析出強化する。これらの元素の少なくとも1種以上が少しでも含有されれば、上記効果が得られる。一方、これらの元素含有量が高すぎれば、鋼の加工性が低下する。したがって、Ti含有量は1.0%以下であり、V含有量は1.0%以下であり、Nb含有量は1.0%以下であり、Zr含有量は1.0%以下であり、Hf含有量は1.0%以下である。これらの各元素含有量の好ましい下限はそれぞれ0.01%である。これらの各元素含有量の好ましい上限はそれぞれ1.0%未満であり、さらに好ましくは0.8%であり、さらに好ましくは0.4%である。

[0046] 第3群：Mo：5%以下、Ta：5%以下、W：5%以下及びRe：5%以下

モリブデン（Mo）、タンタル（Ta）、タングステン（W）及びレニウム（Re）はいずれも選択元素である。これらの元素はいずれも鋼の強度を高める。これらの元素の少なくとも1種以上が少しでも含有されれば、上記効果が得られる。一方、これらの元素含有量が高すぎれば、鋼の靱性、延性及び加工性が低下する。したがって、Mo含有量は5%以下であり、Ta含有量は5%以下であり、W含有量は5%以下であり、Re含有量は5%以下である。これらの各元素含有量の好ましい下限はそれぞれ0.01%であり、さらに好ましくは0.1%である。これらの各元素含有量の好ましい上限はそれぞれ5%未満であり、さらに好ましくは4%であり、さらに好ましくは3%である。

[0047] 第4群：Ca：0.1%以下、Mg：0.1%以下、B：0.1%以下及び希土類金属（REM）：0.1%以下

カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）、ボロン（B）及び希土類金属（REM）はいずれも選択元素である。これらの元素はいずれも鋼の強度、加工性及び耐酸化性を高める。これらの元素の少なくとも1種以上が少しでも含有されれば、上記効果が得られる。一方、これらの元素含有量が高すぎれば、鋼の靱性及び溶接性が低下する。したがって、Ca含有量は0.1

%以下であり、Mg含有量は0.1%以下であり、B含有量は0.1%以下であり、REM含有量は0.1%以下である。これらの各元素含有量の好ましい下限はいずれも、0.0015%である。これらの各元素含有量の好ましい上限は、0.1%未満であり、さらに好ましくは0.05%である。REMは、周期律表中の原子番号57のランタン(La)から原子番号71のルテチウム(Lu)までの元素に、イットリウム(Y)とスカンジウム(Sc)とを加えた17元素の総称である。

[0048] [酸化皮膜]

本実施形態によるフェライト系耐熱鋼の酸化皮膜は、基材上に形成される。本実施形態によるフェライト系耐熱鋼は、以降に説明する酸化皮膜を有することにより、優れた光選択吸収性を有する。

[0049] [酸化皮膜の化学組成]

酸化皮膜は酸化物からなる。酸化皮膜の化学組成は、25~97%のFeと、3~75%のCrとを含有する。ここでいう酸化皮膜の化学組成の含有量は、酸素(O)及び炭素(C)を除いた上での含有量である。FeとCr以外にたとえば、Al、Si、Ti、Mn及びNb等の酸素との親和力の高い元素を約5%以下で含有してもよい。酸化皮膜が上述の化学組成を有することにより、特に、Cr含有量が上述の範囲を満たすことにより、フェライト系耐熱鋼は優れた耐酸化性及び光選択吸収性を得ることができる。

[0050] 酸化皮膜の化学組成はたとえば、酸化皮膜を有する基材を表面から、EDX(エネルギー分散型X線分析)により測定することができる。化学組成は上述のとおり、酸素(O)及び炭素(C)を除いた検出元素から求める。

[0051] 好ましい化学組成は、50~95%のFeと、5~50%のCrとを含有する。さらに好ましい化学組成は、70~95%のFeと、5~30%のCrとを含有する。

[0052] [酸化皮膜の構造]

酸化皮膜は、複数の酸化物を含有する。好ましくは、酸化皮膜は主として、スピネル型酸化物とCr₂O₃とを含有する。ここでいう「主として」とは

、酸化皮膜の厚さ方向の断面をミクロ観察した場合、スピネル型酸化物と Cr_2O_3 の面積割合が、酸化皮膜全体の60%以上であることを意味する。

[0053] 酸化皮膜は、スピネル型酸化物及び Cr_2O_3 の他に、Al、Si、Ti、Mn 及び Nb を含有する酸化物を含んでもよい。酸化皮膜が、スピネル型酸化物及び Cr_2O_3 を含有すれば、フェライト系耐熱鋼は優れた光選択吸収性を得ることができる。より具体的には、酸化皮膜が Cr_2O_3 を含有することにより、高波長側の反射率がさらに高まり、高温環境下における熱の放射が抑制される。

[0054] 酸化皮膜中の酸化物はたとえば、酸化皮膜を有する基材（フェライト系耐熱鋼）の表面にX線を入射するXRD法（X線回折）により同定される。XRD法ではX線管球としてCo管球を利用してもよいし、他の管球を用いてもよい。

[0055] 好ましくは、フェライト系耐熱鋼は式（1）を満たす。

$$0.010 \leq I_c / I_s \leq 10 \quad (1)$$

ここで、 I_s は、XRD法により得られた、酸化皮膜中のスピネル型酸化物の最大回折ピーク強度を意味する。 I_c は、酸化皮膜中の Cr_2O_3 の最大回折ピーク強度を意味する。本明細書でいう最大回折ピーク強度は、スピネル型酸化物では（311）面における強度に相当し、 Cr_2O_3 では（104）面における強度に相当する。一般的に、各酸化物の体積比は、ピーク強度の積分から求められる。しかしながら上述のとおり、最大回折ピーク強度比により定義される式（1）を酸化皮膜が満たせば、フェライト系耐熱鋼は優れた光選択吸収性を示す。

[0056] $IR1 = I_c / I_s$ と定義する。 $IR1$ が0.010未満であれば、酸化皮膜中の Cr_2O_3 の割合が過剰に少なくなる。そのため、光選択吸収性が低下する。特に、高波長側の反射率が低くなる。さらに、フェライト系耐熱鋼の耐酸化性が低下する。

[0057] 一方、 $IR1$ が10を超えると、酸化皮膜中の Cr_2O_3 の割合が過剰に多くなる。この場合、フェライト系耐熱鋼の耐酸化性は高まるものの、光選択

吸収性が顕著に低下する。

[0058] IR1が式(1)を満たせば、フェライト系耐熱鋼は光を吸収しやすく、かつ、放熱しにくくなる。具体的には、低波長側の反射率が低下し、高波長側の反射率が高まる。好ましいIR1の下限は0.010よりも高く、さらに好ましくは0.020であり、さらに好ましくは0.050である。好ましいIR1の上限は10未満であり、さらに好ましくは7であり、さらに好ましくは5である。

[0059] 本実施の形態による酸化皮膜では、 Fe_2O_3 の含有量は低い方が好ましい。 Fe_2O_3 の含有量が高ければ、酸化皮膜の低波長側の光(電磁波)の反射率が高くなり、高波長側の光の反射率が低くなる。つまり、酸化皮膜の光選択吸収性が低下する。したがって、酸化皮膜中の Fe_2O_3 の含有量は低い方が好ましい。

[0060] より具体的には、フェライト系耐熱鋼の酸化皮膜は、式(2)を満たすのが好ましい。

$$I_h / (I_s + I_c) \leq 0.05 \quad (2)$$

ここで、 I_h は、酸化皮膜中の Fe_2O_3 の最大回折ピーク強度を意味する。本明細書でいう最大回折ピーク強度は、 Fe_2O_3 では(104)面における強度に相当する。一般的に、各酸化物の体積比は、ピーク強度の積分から求められる。しかしながら上述のとおり、酸化皮膜が、最大回折ピーク強度比により定義される式(2)を満たせば、フェライト系耐熱鋼はさらに優れた光選択吸収性を示す。

[0061] $IR_h = I_h / (I_s + I_c)$ と定義する。 IR_h が0.05以下であれば、酸化皮膜中の Fe_2O_3 の割合が十分に少なくなる。そのため、フェライト系耐熱鋼は光を吸収しやすく、かつ、放熱しにくくなる。具体的には、低波長側の反射率が低下し、高波長側の反射率が高まる。好ましい IR_h の上限は0.05未満であり、さらに好ましくは0.010以下であり、さらに好ましくは0.005以下である。

[0062] 本実施の形態による酸化皮膜は、 FeO (ウスタイト)を含有してもよい

。ウスタイトは、スピネル型酸化物であるマグネタイトよりも基材側に形成されるため、酸化皮膜表面に表出しにくい。つまり、ウスタイトは酸化皮膜の最外層には形成されにくい。そのため、ウスタイトは光選択吸収性に実質的に影響を与えない。したがって、酸化皮膜はウスタイトを含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

[0063] [製造方法]

本実施の形態によるフェライト系耐熱鋼の製造方法の一例を説明する。

[0064] 本実施の形態によるフェライト系耐熱鋼の製造方法は、基材を準備する工程（基材準備工程）と、準備された基材を酸化処理して、基材上に酸化被膜を形成する工程（酸化処理工程）とを備える。以下、基材準備工程及び酸化処理工程を詳述する。

[0065] [基材準備工程]

上述の化学組成を有する素材を準備する。素材は、連続鋳造法（ラウンドCCを含む）により製造されたスラブ、ブルーム、ビレットであってもよい。また、造塊法により製造されたインゴットを熱間加工して製造されたビレットであってもよい。スラブ又はブルームから熱間加工により製造されたビレットであってもよい。

[0066] 準備された素材を加熱炉又は均熱炉に装入し、加熱する。加熱された素材を熱間加工して基材を製造する。たとえば、熱間加工としてマンネスマン法を実施する。具体的には、素材を穿孔機により穿孔圧延して素管にする。続いて、マンドレルミル、サイジングミルにより素材を延伸圧延、定径圧延して継目無鋼管としての基材を製造する。熱間加工として熱間押出により基材を製造してもよいし、熱間鍛造により基材を製造してもよい。必要に応じて、熱間加工により製造された基材に対して熱処理を実施してもよいし、冷間加工を実施してもよい。冷間加工はたとえば、冷間圧延や冷間抽伸である。以上の工程により継目無鋼管である基材が製造される。

[0067] 基材は鋼板であってもよい。この場合、素材を熱間加工して鋼板としての基材を製造する。また、熱間加工により条鋼としての基材を製造してもよい

。さらに、鋼板を溶接して溶接鋼管としての基材を製造してもよい。

[0068] [酸化処理工程]

続いて、製造された基材上に酸化皮膜を形成する。酸化皮膜はたとえば、次の方法で製造する。

[0069] 基材に対して酸化処理を実施する。酸化処理はたとえば、混合ガス又は燃焼ガス等のガス雰囲気中で実施する。好ましい酸化処理温度は1150℃以下であり、好ましい酸化処理時間は3時間以下である。

[0070] 酸化処理温度が高すぎると、酸化皮膜中のスピネル型酸化物の割合が過剰に増加し、 Cr_2O_3 の割合が過剰に低下する。酸化処理温度が低すぎると、酸化皮膜が基材上に不均一に形成し、基材を被覆できない場合がある。そのため、光選択吸収性が低下する。したがって、そのため、好ましい酸化処理温度は500℃～1150℃である。

[0071] 好ましくは、酸化処理のガス雰囲気を制御し、酸化皮膜の構造を変化させることにより、式(2)を満たす酸化皮膜が得られる。より具体的には、酸化処理のガス雰囲気中の酸素分圧 P_{O_2} が式(3)を満たすのが好ましい。

$$P_{O_2} \leq 2.76 \times 10^{15} \times \exp \{ -493.6 \times 10^3 / (RT) \} \quad (3)$$

[0072] P_{O_2} が式(3)を満たせば、ガス雰囲気中の酸素分圧が、熱力学的に Fe_2O_3 の安定形成に必要な酸素分圧未満となる。そのため、 Fe_2O_3 の生成が制限される。ガス雰囲気におけるガス流れに起因する組成変動、燃焼状態による組成変動を考慮した場合、さらに好ましくは、酸素分圧 P_{O_2} は式(4)を満たす。

$$P_{O_2} \leq 1.00 \times 10^{14} \times \exp \{ -493.6 \times 10^3 / (RT) \} \quad (4)$$

[0073] 酸化処理のガス雰囲気は、たとえば燃焼ガスにおける空燃比を制御すればよい。具体的には、空燃比を制御すれば、ガス雰囲気内のガス組成が変化する。酸化処理ガス雰囲気内のガス組成に基づいて、酸素分圧が決定される。酸素分圧は、ガス組成に基づいて、たとえば、熱力計算ソフト“MALT—

2 for WIN”により算出することができる。

- [0074] 燃料として、天然ガス、メタン、プロパン、ブタン等を用いてもよい。また、 H_2-H_2O や $CO-CO_2$ 等の混合ガスを使用してもよい。さらには、これらを混合した酸化処理ガス雰囲気を使用してもよい。
- [0075] ノルマ処理（焼きならし）を兼ねた酸化処理を実施してもよい。この場合、冷間圧延後の基材に対してノルマ処理を実施する。この場合の好ましい酸化処理温度は $900^{\circ}C$ 以上である。好ましい酸化処理時間は30分以下であり、さらに好ましくは20分以下である。酸化処理温度が高すぎる場合及び酸化処理時間が長すぎる場合、酸化皮膜が厚くなりすぎる。この場合、酸化皮膜と基材との密着性が低下し、酸化皮膜が剥離する場合がある。そのため、フェライト系耐熱鋼の光選択吸収性が低下する。
- [0076] テンパー処理（低温焼鈍）を兼ねた酸化処理を実施してもよい。この場合、ノルマ処理後の基材に対して、テンパー処理を兼ねた酸化処理を実施する。この場合、好ましい酸化処理温度は $650^{\circ}C \sim 850^{\circ}C$ である。好ましい酸化処理時間は2時間以下である。
- [0077] ノルマ処理及びテンパー処理後に酸化処理を実施してもよい。この場合、ノルマ処理及びテンパー処理により形成された基材組織を変質させない方が好ましい。そのため、好ましい酸化処理温度はテンパー処理温度以下である。この場合の酸化処理温度はテンパー処理温度以下と低いため、酸化速度が小さい。そのため、酸化処理時間は長くてもよい。しかしながら、生産性を考慮すれば、好ましい酸化処理時間は3時間以下である。
- [0078] 酸化皮膜は、基材の全面に形成してもよい。しかしながら、たとえば、基材である管の外周面等の光選択吸収性が優れることが要求される面にのみ形成されてもよい。
- [0079] 上述の酸化処理を1回実施してもよいし、複数回実施してもよい。ノルマ処理、テンパー処理及び酸化処理の各工程後に曲がり取り、矯正等を機械的に実施してもよい。基材上に形成された酸化皮膜表面に油分や汚れが付着した場合に、脱脂や洗浄等の処理を実施しても、酸化皮膜の性状は変化しない

。

[0080] 上述の酸化処理工程では、燃焼ガスの濃度を制御することにより、酸化皮膜の組成を変化させることができる。以上の工程により、本実施形態の基材及び酸化皮膜を備えるフェライト系耐熱鋼を製造できる。

[0081] なお、上述の酸化処理工程において、酸化処理のガス雰囲気中の酸素分圧 P_{O_2} が式 (3) を満たさなかった結果、仮に、酸化皮膜の最外層に Fe_2O_3 (ヘマタイト) が形成された場合、その Fe_2O_3 (ヘマタイト) をショットブラスト処理により除去してもよい。この場合であっても、マグネタイト、スピネル型酸化物及び Cr_2O_3 を含有する本実施形態の酸化皮膜が形成される。

実施例 1

[0082] 種々の化学組成を有するフェライト系耐熱鋼を製造し、光選択吸収性を調査した。

[0083] [調査方法]

表 1 に示す化学組成を有する鋼番号 1 ~ 9 のフェライト系耐熱鋼を溶製し、インゴットを製造した。

[0084]

[表1]

TABLE1

化学組成(質量% 残部はFe及び不純物)

鋼番号	C	Si	Mn	P	S	Cr	sol. Al	N	その他
1	0.11	0.32	0.41	0.011	0.003	9.4	0.01	0.04	-
2	0.11	0.25	0.4	0.015	<0.001	8.9	<0.01	0.04	0.2V, 0.9Mo
3	0.04	0.34	0.54	0.011	0.002	9.2	<0.01	0.05	2Co, 2.4W
4	0.08	0.21	0.56	0.023	0.002	9.1	0.03	0.01	0.02Nd, 2.9W, 0.2Ni
5	0.04	1.12	0.14	0.029	0.001	13.2	0.08	0.02	0.6Nb
6	0.1	0.24	0.35	0.016	<0.001	9.2	<0.01	0.05	0.2V, 0.4Mo, 1.8W
7	0.18	0.35	1.08	0.008	0.005	8.3	0.03	0.01	2.5Re, 0.14Ti
8	0.11	0.16	0.45	0.013	0.001	15.4*	0.02	0.02	1.6Cu, 1.5Mo, 1.3Ni
9	0.09	0.21	0.42	0.015	0.001	7.0*	0.04	0.01	2.1W, 0.15V

*は本発明の規定範囲を外れる。

[0085] 表1を参照して、鋼番号1～7の鋼は、本発明の基材の化学組成の範囲内であった。一方、鋼番号8及び9の鋼は、本発明の基材の化学組成の範囲外であった。具体的には、鋼番号8のCr含有量は本発明の基材のCr含有量

の上限を超えた。鋼番号9のC r含有量は、本発明の基材のC r含有量の下限未満であった。

[0086] 製造された各インゴットに対して、熱間圧延及び冷間圧延を実施し、基材を製造した。本実施例では、基材は鋼板とした。製造された基材に対して種々の条件で酸化処理を実施し、基材表面に酸化皮膜を形成した。表2に、各試験番号で使用した鋼番号と、酸化処理条件とを示す。

[0087]

[表2]

TABLE2

試験 番号	鋼 番号	酸化処理		酸化皮膜		最大回折ピーク強度比		反射率 (%)	
		温度・時間	化学組成 (%)	酸化物	IR1=c/Is	IRh=hr/(Ist+Ic)	0.5μm	10μm	
1	1	1050°C × 10分	Fe:50, Cr:46	スピネル、Cr ₂ O ₃	3.333	<0.005	8	60	
2	1	1050°C × 10分	Fe:95, Cr:3	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.008	<0.005	2	33	
3	2	1050°C × 10分	Fe:72, Cr:25	スピネル、Cr ₂ O ₃	1.111	<0.005	4	65	
4	2	750°C × 60分	Fe:88, Cr:8	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.025	<0.005	3	46	
5	2	600°C × 60分	Fe:76, Cr:22	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.526	<0.005	6	62	
6	2	1050°C × 30分	Fe:80, Cr:16	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.074	<0.005	4	58	
7	3	1050°C × 10分	Fe:82, Cr:17	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.119	<0.005	6	55	
8	4	780°C × 45分	Fe:72, Cr:25	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.064	<0.005	4	48	
9	5	1120°C × 5分	Fe:78, Cr:20	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.526	<0.005	6	46	
10	7	730°C × 30分	Fe:27, Cr:70	スピネル、Cr ₂ O ₃	6.667	<0.005	9	65	
11	4	1070°C × 10分	Fe:96, Cr:4	スピネル、Cr ₂ O ₃ 、 Fe ₂ O ₃	0.015	0.079	8	35	
12	6	1060°C × 10分	Fe:96, Cr:3	スピネル、Cr ₂ O ₃ 、 Fe ₂ O ₃	0.013	0.058	8	37	
13	6	1160°C × 15分	Fe:98, Cr:1*	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.007	<0.005	4	14*	
14	8*	1060°C × 10分	Fe:10, Cr:88*	スピネル、Cr ₂ O ₃	25.000	<0.005	19*	20*	
15	9*	1060°C × 10分	Fe:98, Cr:<0.1*	スピネル	<0.001	<0.005	4	10*	

*は本発明の範囲外であることを意味する。

[0088] 表2を参照して、試験番号1～3、6、7、9、11～15は、ノルマ処理を兼ねた酸化処理を実施した。具体的には、900°C～1160°Cの酸化処理温度、及び、30分以下の酸化処理時間で酸化処理を実施した。

[0089] 各試験番号の酸化処理におけるガス雰囲気中の酸素濃度P_{O₂}は、式(3)を満たさなかった。そこで、試験番号1～3、6、7、9、13～15に関

しては、酸化処理後、ショットブラストにより酸化皮膜の表面を薄く研削し、ヘマタイトを除去した。一方、試験番号11及び12は、ショットブラストを実施しなかった。

[0090] 試験番号4、8及び10については、テンパー処理を兼ねた酸化処理を実施した。具体的には、650℃～850℃の酸化処理温度、及び、2時間以下の酸化処理時間で酸化処理を実施した。試験番号5については、ノルマ処理及びテンパー処理後の酸化処理を想定して酸化処理を実施した。具体的には、600℃の酸化処理温度、及び、60分の酸化処理時間で酸化処理を実施した。

[0091] 上述のとおり、各試験番号の酸化処理におけるガス雰囲気中の酸素濃度 P_{O_2} は、式(3)を満たさなかった。そこで、試験番号4、5、8及び10においても、酸化処理後、ショットブラストを実施して、酸化皮膜の表面を薄く研削し、ヘマタイトを除去した。

[0092] [酸化皮膜の化学組成分析]

各試験番号の酸化皮膜の化学組成を、次の方法で測定した。各試験番号の鋼板から、酸化皮膜を含む試験片を採取した。試験片のうち、酸化皮膜の表面から、EDX法により、酸化皮膜の化学組成を分析した。そして、酸素及び炭素を除く検出元素の組成を求めた。表2に各試験番号で製造された酸化皮膜の化学組成を示す。

[0093] [酸化皮膜を構成する酸化物の同定]

各試験番号の酸化皮膜の構造を、次の方法で同定した。各試験番号の鋼板から、酸化皮膜を含む試験片を採取した。酸化皮膜が形成された表面に対して、XRD法を用いて、酸化皮膜を構成する酸化物を同定した。XRD法では Co 管球を用いた。同定された酸化物を表2に示す。

[0094] さらに、得られたX線回折スペクトルから、スピネル型酸化物の最大回折ピーク強度 I_s と、 Cr_2O_3 の最大回折ピーク強度 I_c と、ヘマタイトの最大回折ピーク強度 I_h とを測定した。得られた I_s 、 I_c 、 I_h を用いて、 $IR1 (= I_c / I_s)$ と、 $IRh = I_h / (I_s + I_c)$ とを求めた。求

めたIR1及びIRhを表2に示す。

[0095] [光選択吸収性評価試験]

各試験番号の鋼板の光選択吸収性を次の評価試験により評価した。各試験番号の低波長側（波長0.3～1.0 μm 、可視～近赤外領域）の反射率と、高波長側（波長2.5～25 μm 、中～遠赤外領域）の反射率とを測定した。具体的には、低波長側の反射率については、UV-Vis装置（VARIAN inc. 製Cary4000 spectrophotometer）により、0.5 μm の波長の光の反射率を測定した。高波長側の反射率については、FT-IR装置（VARIAN inc. 製Varian670-IR spectrometer）により、10 μm の波長の光の反射率を測定した。

[0096] 低波長側の光に対しては、吸収率が高いことが要求される。したがって、低波長側では、反射率が低い方が好ましい。一方、高波長側の光に対しては、放射率が低いことが要求される。したがって、高波長側では反射率が高い方が好ましい。本実施例では、低波長側（0.5 μm の波長の光）の反射率が10%以下であり、かつ、高波長側（10 μm の波長の光）の反射率が30%以上の場合、「光選択吸収性が高い」と評価した。一方、高周波側又は低周波側のいずれかの反射率が上記の条件を満たさない場合、「光選択吸収性が低い」と評価した。

[0097] [試験結果]

表2に試験結果を示す。表2中の「酸化物」欄の「スピネル」は、対応する試験番号の酸化皮膜が、スピネル型酸化物を含有することを意味する。「スピネル、 Cr_2O_3 」は、酸化皮膜が、スピネル型酸化物及び Cr_2O_3 を含有することを意味する。「スピネル、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 」は、酸化皮膜が、スピネル型酸化物と Cr_2O_3 と Fe_2O_3 とを含有することを意味する。

[0098] 表2を参照して、試験番号1～12では、基材の化学組成が本発明の範囲内であり、かつ、酸化皮膜の化学組成が本発明の範囲内であった。また、酸化皮膜は、スピネル型酸化物等及び Cr_2O_3 を含有した。そのため、低波長

側の反射率は10%以下であり、高波長側の反射率は30%以上であり、優れた光選択吸収性を示した。

- [0099] 試験番号1、3～12はさらに、式(1)を満たした。そのため、光選択吸収性、特に、高波長側の反射率が35%以上と高かった。一方、試験番号2は、式(1)を満たさなかったため、高波長側の反射率が35%以下であった。試験番号2では、スピネル型酸化物がCrを多く含有し、 Cr_2O_3 の割合が少なかったため、試験番号1、3～12と比較して高波長側の反射率が低かったと考えられる。
- [0100] さらに、試験番号1、3～10は、式(2)を満たした。そのため、光選択吸収性、特に、高波長側の反射率が40%以上と高かった。一方、試験番号11及び12は、式(2)を満たさなかったため、高波長側の反射率が40%未満であった。試験番号11及び12の酸化皮膜では、スピネル型酸化物及び Cr_2O_3 の含有量に対する Fe_2O_3 の含有量の割合が高かったため、試験番号1、3～10と比較して高波長側の反射率が低かったと考えられる。
- [0101] 試験番号13では、基材の化学組成は本発明の範囲内であった。しかしながら、酸化皮膜のCr含有量が、本発明の下限未満であり、IR1は式(1)を満たさなかった。その結果、高波長側の反射率が低く、光選択吸収性が低かった。試験番号13では、酸化処理温度が高かったため、酸化皮膜中の Cr_2O_3 の割合が少なく、その結果、光選択吸収性が低かったものと考えられる。
- [0102] 試験番号14では、基材のCr含有量が本発明の上限を超えた。そのため、酸化皮膜の化学組成が、本発明の範囲外であった。具体的には、酸化皮膜中のFe含有量が本発明の下限未満であり、Cr含有量が本発明の上限を超えた。さらに、IR1が式(1)の上限を超えた。そのため、低波長側の反射率が10%を超え、高波長側の反射率が30%未満であり、光選択吸収性が低かった。酸化皮膜中の Cr_2O_3 の割合が高すぎたため、光選択吸収性が低かったと考えられる。

[0103] 試験番号15では、基材のCr含有量が本発明の下限未満であった。そのため、酸化皮膜中のFe含有量が本発明の上限を超え、Cr含有量が本発明の下限未満であった。さらにIR1が式(1)の下限未満であった。そのため、高波長側の反射率が30%未満であり、光選択吸収性が低かった。酸化皮膜中のCr₂O₃の割合が少なすぎたため、鋼が放熱しやすかったと考えられる。

実施例 2

[0104] 種々の化学組成を有するフェライト系耐熱鋼を製造し、光選択吸収性を調査した。

[0105] [調査方法]

表3に示す化学組成を有する鋼番号10~20のフェライト系耐熱鋼を溶製し、インゴットを製造した。

[0106]

[表3]

TABLE3

鋼番号	化学組成(質量% 残部はFe及び不純物)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	sol. Al	N	その他	
10	0.11	0.32	0.41	0.011	0.003	9.4	0.01	0.04	-	
11	0.11	0.25	0.40	0.015	<0.001	8.9	<0.01	0.04	0.2V, 0.9Mo	
12	0.08	0.15	0.48	0.009	0.002	9.0	0.02	0.03	0.5Mo, 1.9W, 0.06Nb, 0.004B	
13	0.08	0.25	0.49	0.011	0.004	9.1	0.02	0.01	2.8Ta, 2.6Co, 0.05Zr, 0.02Ca	
14	0.06	0.14	0.32	0.011	0.001	8.6	0.01	0.09	0.03Nd	
15	0.03	0.75	0.14	0.029	0.001	9.5	0.08	0.02	0.2Ti, 0.5Nb	
16	0.08	0.27	0.51	0.013	<0.001	9.1	<0.01	0.08	2.2Re, 0.02Mg	
17	0.18	0.35	1.08	0.008	0.005	8.3	0.03	0.01	2.5W, 0.3Hf	
18	0.11	0.19	0.65	0.012	0.001	11.6	0.02	0.03	0.3Ni, 1.5Cu	
19	0.11	0.16	0.45	0.013	0.001	15.4*	0.02	0.02	1.6Cu, 1.5Mo, 1.3Ni	
20	0.15	2.12*	1.12	0.012	0.002	8.4	0.01	0.01	0.9W, 0.18V	

*は本発明の規定範囲を外れる。

[0107] 表3を参照して、鋼番号10～18の鋼は、本発明の基材の化学組成の範囲内であった。一方、鋼番号19及び20の鋼は、本発明の基材の化学組成の範囲外であった。具体的には、鋼番号10のCr含有量は本発明の基材のCr含有量の上限を超えた。鋼番号11のSi含有量は、本発明の基材のS

i 含有量の上限を超えた。

[0108] 製造された各インゴットに対して、実施例 1 と同様に、基材（鋼板）を製造した。製造された基材に対して種々の条件で酸化処理を実施し、基材表面に酸化皮膜を形成した。表 4 に、各試験番号で使用した鋼番号と、酸化処理条件とを示す。

[0109]

[表4]

試験番号	鋼番号	酸化処理		酸化皮膜		最大回折ピーク強度比		反射率 (%)		
		温度・時間	P _{O2} (atm)	P _{ref} (atm)	化学組成 (%)	酸化物	IR1=I ₀ /I _s	IRt=I _t /(I _s +I ₀)	0.5 μm	10 μm
21	10	1020°C × 30分	2.5 × 10 ⁻¹²	3.2 × 10 ⁻⁵	Fe:70, Cr:28	スピネル、Cr ₂ O ₃	1.111	<0.005	6	62
22	11	1050°C × 10分	6.5 × 10 ⁻¹²	9.0 × 10 ⁻⁵	Fe:71, Cr:26	スピネル、Cr ₂ O ₃	1.053	<0.005	5	64
23	11	1050°C × 10分	3.5 × 10 ⁻⁷	9.0 × 10 ⁻⁵	Fe:88, Cr:10	スピネル、Cr ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃	0.222	0.02	9	50
24	11	1050°C × 10分	5.8 × 10 ⁻¹	9.0 × 10 ⁻⁵	Fe:94, Cr:4	スピネル、Cr ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃	0.111	0.25	9	35
25	12	1060°C × 10分	4.6 × 10 ⁻⁶	1.3 × 10 ⁻⁴	Fe:75, Cr:21	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.526	<0.005	6	62
26	12	720°C × 60分	3.9 × 10 ⁻¹⁹	3.0 × 10 ⁻¹¹	Fe:82, Cr:17	スピネル、Cr ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃	0.083	0.008	4	58
27	13	1050°C × 10分	8.6 × 10 ⁻¹¹	9.0 × 10 ⁻⁵	Fe:85, Cr:12	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.040	<0.005	6	55
28	13	620°C × 100分	4.2 × 10 ⁻¹⁰	3.7 × 10 ⁻¹⁴	Fe:93, Cr:3	スピネル、Cr ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃	0.167	0.06	10	38
29	13	620°C × 100分	6.5 × 10 ⁻²¹	3.7 × 10 ⁻¹⁴	Fe:80, Cr:16	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.077	<0.005	6	60
30	14	980°C × 5分	3.2 × 10 ⁻⁹	7.3 × 10 ⁻⁶	Fe:81, Cr:17	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.053	<0.005	6	57
31	15	1150°C × 3分	1.2 × 10 ⁻¹¹	2.1 × 10 ⁻³	Fe:88, Cr:8	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.033	<0.005	7	51
32	16	1080°C × 15分	8.4 × 10 ⁻¹¹	2.4 × 10 ⁻⁴	Fe:77, Cr:20	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.250	<0.005	6	62
33	17	1050°C × 10分	2.5 × 10 ⁻¹²	9.0 × 10 ⁻⁵	Fe:67, Cr:28	スピネル、Cr ₂ O ₃	1.500	<0.005	5	64
34	18	1100°C × 8分	3.4 × 10 ⁻¹¹	4.6 × 10 ⁻⁴	Fe:80, Cr:17	スピネル、Cr ₂ O ₃	0.074	<0.005	5	58
35	19*	1050°C × 15分	2.5 × 10 ⁻¹²	9.0 × 10 ⁻⁵	Fe:17, Cr:80*	スピネル、Cr ₂ O ₃	6.250	<0.005	16*	28*
36	20*	1100°C × 10分	3.4 × 10 ⁻¹⁴	4.6 × 10 ⁻⁴	Fe:20, Cr:62*	スピネル、Cr ₂ O ₃	2.250	<0.005	9	25*

*は本発明の範囲外であることを意味する。

- [0110] 表4を参照して、試験番号21～25、27、30、32～36は、ノルマ処理を兼ねた酸化処理を実施した。具体的には、980℃～1100℃の酸化処理温度、及び、30分以下の酸化処理時間で酸化処理を実施した。試験番号31は、アニール（焼きなまし）処理を兼ねた酸化処理を実施した。具体的には、1150℃の酸化処理温度、及び、3分の酸化処理時間で酸化処理を実施した。
- [0111] 試験番号26については、テンパー処理を兼ねた酸化処理を実施した。具体的には、720℃の酸化処理温度、及び、60分の酸化処理時間で酸化処理を実施した。試験番号28及び29については、ノルマ処理及びテンパー処理後の酸化処理を想定して低温での酸化処理を実施した。具体的には、620℃の酸化処理温度、及び、100分の酸化処理時間で酸化処理を実施した。
- [0112] 各試験番号の酸化処理のガス雰囲気中の酸素分圧 P_{O_2} は、ガス分析より得られた各ガス組成を基に、熱力計算ソフト“MALT-2 for WIN”を用いて求めた。さらに、 $P_{ref} = 2.76 \times 10^{15} \times \exp\{-493.6 \times 10^3 / (RT)\}$ と定義し、各試験番号における P_{ref} を求めた。求めた P_{O_2} 及び P_{ref} を表4に示す。
- [0113] 試験番号21～23、25～27、29～36の酸素分圧 P_{O_2} は P_{ref} 以下であり、式(1)を満たした。一方、試験番号24及び28の酸素分圧 P_{O_2} は P_{ref} よりも高く、式(1)を満たさなかった。
- [0114] [酸化皮膜を構成する酸化物の同定]
各試験番号の酸化皮膜の構造を、実施例1と同じ方法(XRD法)で同定した。さらに、得られたX線回折スペクトルから、スピネル型酸化物の最大回折ピーク強度 I_s と、 Cr_2O_3 の最大回折ピーク強度 I_c と、 Fe_2O_3 の最大回折ピーク強度 I_h とを測定し、 IR_1 及び IR_h を求めた。求めた IR_1 及び IR_h を表4に示す。
- [0115] [光選択吸収性評価試験]
各試験番号の鋼板の光選択吸収性を、実施例1と同じ評価試験により評価

した。

[0116] [試験結果]

表4に試験結果を示す。

[0117] 表4を参照して、試験番号21～34では、基材の化学組成及び酸化皮膜の化学組成が本発明の範囲内であり、かつ、酸化皮膜は、スピネル型酸化物及び Cr_2O_3 を含有した。さらに、これらの試験番号ではいずれも、IR1が式(1)を満たした。そのため、低波長側の反射率が10%以下であり、高波長側の反射率は35%以上であり、優れた光選択吸収性を示した。

[0118] 試験番号21～23、25～27、29～34ではさらに、酸化処理時のガス雰囲気酸素分圧 P_{O_2} が式(3)を満たした。そのため、これらの試験番号の酸化皮膜では、IRhが式(2)を満たし、高波長側の反射率が40%以上とさらに高かった。一方、試験番号24及び試験番号28では、酸素分圧 P_{O_2} が、式(3)を満たさなかった。そのため、試験番号21～23、25～27、29～34と比較して低波長側の反射率が高く、高波長側の反射率が低かった。特に、高波長側の反射率は40%未満であった。

[0119] 試験番号35では、基材のCr含有量が本発明の上限を超えた。そのため、低波長側の反射率が10%を超え、高波長側の反射率が40%未満であり、光選択吸収性が低かった。酸化皮膜中の Cr_2O_3 の割合が高すぎたため、光選択吸収性が低かったと考えられる。

[0120] 試験番号36では、基材のSi含有量が本発明の上限を超えた。そのため、高波長側の反射率が30%未満であり、光選択吸収性が低かった。Siを多く含有する酸化皮膜が生成したため、鋼が放熱しやすかったと考えられる。

[0121] 以上、本発明の実施の形態を説明したが、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。よって、本発明は上述した実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変形して実施することが可能である。

産業上の利用可能性

[0122] 本実施の形態におけるフェライト系耐熱鋼は、光選択吸収性が要求される用途に広く適用可能である。特に、太陽熱発電用のボイラ用鋼材として好適である。

請求の範囲

[請求項1] 質量%で、C：0.01～0.3%、Si：0.01～2%、Mn：0.01～2%、P：0.10%以下、S：0.03%以下、Cr：7.5～14.0%、sol. Al：0.3%以下、及びN：0.005～0.15%を含有し、残部はFe及び不純物からなる基材と、

前記基材上に形成され、酸素及び炭素を除いた化学組成が25～97%のFeと、3～75%のCrとを含有する酸化皮膜とを備え、
前記酸化皮膜は、スピネル型酸化物と Cr_2O_3 とを含有する、フェライト系耐熱鋼。

[請求項2] 請求項1に記載のフェライト系耐熱鋼であってさらに、
X線回折により得られる前記酸化皮膜中の Cr_2O_3 の最大回折ピーク強度を I_c 、前記X線回折により得られる前記酸化皮膜中のスピネル型酸化物の最大回折ピーク強度を I_s とするとき、以下の式(1)を満足する、フェライト系耐熱鋼。

$$0.010 \leq I_c / I_s \leq 1.0 \quad (1)$$

[請求項3] 請求項2に記載のフェライト系耐熱鋼であってさらに、
前記X線回折により得られる前記酸化皮膜中の Fe_2O_3 の最大回折ピーク強度を I_h とするとき、式(2)を満たす、フェライト系耐熱鋼。

$$I_h / (I_s + I_c) \leq 0.05 \quad (2)$$

[請求項4] 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のフェライト系耐熱鋼であって、

前記基材はさらに、Feの一部に代えて、第1群～第4群から選択された1種又は2種以上の元素を含有する、フェライト系耐熱鋼。

第1群：Cu：5%以下、Ni：5%以下及びCo：5%以下

第2群：Ti：1.0%以下、V：1.0%以下、Nb：1.0%以下、Zr：1.0%以下及びHf：1.0%以下

第3群：Mo：5%以下、Ta：5%以下、W：5%以下及びRe：5%以下

第4群：Ca：0.1%以下、Mg：0.1%以下、B：0.1%以下及び希土類金属（REM）：0.1%以下

[請求項5]

質量%で、C：0.01～0.3%、Si：0.01～2%、Mn：0.01～2%、P：0.10%以下、S：0.03%以下、Cr：7.5～14.0%、sol. Al：0.3%以下、及びN：0.005～0.15%を含有し、残部はFe及び不純物からなる基材を準備する工程と、

前記基材を、酸素分圧 P_{O_2} (atm) が式(3)を満足するガス雰囲気中で500～1150℃で酸化処理して、前記基材上に酸化皮膜を形成する工程とを備える、フェライト系耐熱鋼の製造方法。

$$P_{O_2} \leq 2.76 \times 10^{15} \times \exp \left\{ -493.6 \times 10^3 / (RT) \right\} \quad (3)$$

ここで、Rは気体定数で、単位は $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ である。Tは温度で、単位はKである。

[請求項6]

請求項5に記載のフェライト系耐熱鋼の製造方法であって、

前記基材はさらに、Feの一部に代えて、第1群～第4群から選択された1種又は2種以上の元素を含有する、フェライト系耐熱鋼の製造方法。

第1群：Cu：5%以下、Ni：5%以下及びCo：5%以下

第2群：Ti：1.0%以下、V：1.0%以下、Nb：1.0%以下、Zr：1.0%以下及びHf：1.0%以下

第3群：Mo：5%以下、Ta：5%以下、W：5%以下及びRe：5%以下

第4群：Ca：0.1%以下、Mg：0.1%以下、B：0.1%以下及び希土類金属（REM）：0.1%以下

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/080198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C8/18(2006.01) i, C22C38/00(2006.01) i, C22C38/38(2006.01) i, C22C38/58(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C8/18, C22C38/00, C22C38/38, C22C38/58

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 1993/021356 A1 (Nippon Steel Corp.), 28 October 1993 (28.10.1993), claims; page 3, lines 4 to 25; tables 1, 3, 5 & JP 6-136488 A & JP 3021656 B2 & US 5427634 A & EP 593776 A1 & DE 69330590 D & DE 69330590 T	1-6
Y	JP 2010-078336 A (Seiko Epson Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraphs [0004], [0008], [0027] to [0030] (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-218595 A (Riken, Japan), 24 August 2006 (24.08.2006), claim 2; paragraphs [0005], [0038] (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 February, 2013 (07.02.13)Date of mailing of the international search report
19 February, 2013 (19.02.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/080198

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-159487 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 22 July 2010 (22.07.2010), claim 1; paragraphs [0012], [0017] to [0019], [0065] & US 2011/0265920 A1 & EP 2357259 A1 & WO 2010/067878 A1 & TW 201033379 A & KR 10-2011-0082081 A & CN 102245789 A	1-4
Y	JP 2006-131945 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), claims; paragraphs [0044] to [0046] (Family: none)	5,6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23C8/18(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/38(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23C8/18, C22C38/00, C22C38/38, C22C38/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 1993/021356 A1 (新日本製鐵株式会社) 1993. 10. 28, 請求の範囲, 第3頁 第4-25行, 第1, 3, 5表 & JP 6-136488 A & JP 3021656 B2 & US 5427634 A & EP 593776 A1 & DE 69330590 D & DE 69330590 T	1-6
Y	JP 2010-078336 A (セイコーエプソン株式会社) 2010. 04. 08, 【0004】, 【0008】, 【0027】 - 【0030】 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07. 02. 2013	国際調査報告の発送日 19. 02. 2013
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 柰屋 健太郎	4E	3635
	電話番号 03-3581-1101 内線 3425		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-218595 A (独立行政法人理化学研究所) 2006.08.24, 【請求項2】 , 【0005】 , 【0038】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2010-159487 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2010.07.22, 【請求項1】 , 【0012】 , 【0017】 - 【0019】 , 【0065】 & US 2011/0265920 A1 & EP 2357259 A1 & WO 2010/067878 A1 & TW 201033379 A & KR 10-2011-0082081 A & CN 102245789 A	1-4
Y	JP 2006-131945 A (日新製鋼株式会社) 2006.05.25, 【特許請求の範囲】 , 【0044】 - 【0046】 (ファミリーなし)	5, 6