[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C22C 38/32
C22C 38/22

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01109492.3

[43] 授权公告日 2003 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1117883C

[22] 申请日 2001.3.15 [21] 申请号 01109492.3

[30] 优先权

[32] 2000. 3.30 [33] JP [31] 93827/2000

[32] 2001. 1.30 [33] JP [31] 21239/2001

[71] 专利权人 住友金属工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 河野佳织

审查员 王怀东

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 汪惠民

权利要求书 2 页 说明书 27 页

[54] 发明名称 耐热钢

[57] 摘要

一种耐热钢含有按质量%为 C：0.01－0.25%、Cr：0.5－8%、V：0.05－0.5%、Si：0.7%以下、Mn：1%以下、Mo：2.5%以下、W：5%以下、Nb：0.2%以下、N：0.1%以下、B：0.1%以下、Ti：0.1%以下、Ta：0.2%以下、Cu：0.5%以下、Ni：0.5%以下、Co：0.5%以下、Al：0.05%以下、Ca：0.01%以下、Mg：0.01%以下、Nd：0.01%以下，其余由 Fe 及杂质组成，并且按元素质量%下式中的元素符号作为钢中的含量满足 C－0.06×(Mo＋0.5W)≥0.01、Mn＋0.69×log(Mo＋0.5W＋0.01)≤0.60 的化学组成，晶粒内析出物中平均直径为 30nm 以下的析出物的存在密度为 1 个/μm³以上。

ISSN1008-4274

1．一种耐热钢，按质量%含有 C：0.01－0.25%、Cr：0.5－8%、V：0.05－0.5%、Si：0.7%以下、Mn：1%以下、Mo：2.5%以下、W：5%以下、Nb：0.2%以下、N：0.1%以下、Ti：0.1%以下、Ta：0.2%以下、Cu：0.5%以下、Ni：0.5%以下、Co：0.5%以下、B：0.1%以下、Al：0.05%以下、Ca：0.01%以下、Mg：0.01%以下、Nd：0.01%以下，其余由 Fe 及杂质构成；并且为满足下述（1）式及（2）式的化学组成，晶粒内析出物中的平均直径为 30nm 以下的存在密度为 1 个 / μm^3 以上，

$$C-0.06\times(Mo+0.5W)\geq 0.01 \qquad (1)$$

$$Mn+0.69\times\log(Mo+0.5W+0.01)\leq 0.60 \qquad (2)$$

上述式（1）及（2）中的元素符号为按其元素的质量%所示的在钢中的含量。

2．根据权利要求 1 所述的耐热钢，构成晶界析出物的金属元素中的 V 量任何一种都 2 质量%以上，并且其短径与长径的比的“短径 / 长径”的值为 0.5 以上。

3．根据权利要求 1 或 2 所述的耐热钢，化学组成还满足下述（3）－（5）式，

$$B-(N/3)\geq 0 \qquad (3)$$

$$(Cr/7)-V>0 \qquad (4)$$

$$\log\{(Cr/7)-V\}\times\log(Nb+2Ti+0.001)\leq 2 \qquad (5)$$

在上述式（3）－（5）中的元素符号表示按其元素的质量%在钢中的含量。

4．根据权利要求 1 或 2 所述的耐热钢，Mo 与 W 的含量为 Mo（%）＋0.5W（%）的值并且为 0.01－2.5%，而 Nb 的含量为 0.002－0.2%。

5．根据权利要求 3 所述的耐热钢，Mo 与 W 的含量为 Mo（%）＋0.5W（%）的值并且为 0.01－2.5%，而 Nb 的含量为 0.002－0.2%。

6．根据权利要求 3 所述的耐热钢，至少满足 N 含量 0.001－0.1%、Ti 含量 0.001－0.1%、Ta 含量为 0.002－0.2%、Cu 含量 0.01－0.5%、Ni

含量为 0.01—0.5%、Co 含量为 0.01－0.5％中任何一种。

7．根据权利要求 3 所述的耐热钢，B 含量为 0.0001－0.1％。

8．根据权利要求 3 所述的耐热钢，Al 含量为 0.001－0.05％。

9．根据权利要求 3 所述的耐热钢，至少满足 Ca 含量为 0.0001－0.01％，Mg 含量为 0.0001－0.01％、Nd 含量为 0.0001－0.01％中任何一种。

10．根据权利要求 5 所述的耐热钢，至少满足 N 含量 0.001－0.1％、Ti 含量 0.001－0.1％、Ta 含量 0.002－0.2％、Cu 含量 0.01－0.5％、Ni 含量 0.01－0.5％、Co 含量 0.01－0.5％中任何一种。

11．根据权利要求 5 所述的耐热钢，B 含量为 0.0001－0.1％。

12．根据权利要求 5 所述的耐热钢，Al 含量为 0.001－0.05％。

13．根据权利要求 5 所述的耐热钢，至少满足 Ca 含量为 0.0001－0.01％，Mg 含量为 0.0001－0.01％、Nd 含量为 0.0001－0.01％中任何一种。

14．根据权利要求 5 所述的耐热钢，至少满足 N、Ti、Ta、Cu、Ni、Co 含量分别为 0.001－0.1％、0.001－0.1％、0.002－0.2％、0.01－0.5％、0.01－0.5％、0.01－0.5％中任何一种，同时 B 及 Al 的含量分别为 0.0001－0.1％、0.001－0.05％，并且至少满足 Ca 含量为 0.0001－0.01％、Mg 含量为 0.0001－0.01％、Nd 含量为 0.0001－0.01％中任何一种。

15．根据权利要求 14 所述的耐热钢，杂质中的 P 与 S 的含量分别按质量％为 0.03％以下、0.015％以下。

耐热钢

本发明涉及一种作为在锅炉、化学工业、核工业等领域所使用的热交换器或管道用钢管、耐热阀以及需要焊接的部件而使用并且适宜的 Cr 含量为 8 质量%以下的耐热钢，特别是，具有在 400℃以上的高温中的蠕变强度和高温强度优异并且韧性也优良的 Cr 含量为 8 质量%以下的耐热钢。在下面的说明中，把 Cr 含量为 8 质量%以下的 Cr 钢称之为低、中 Cr 钢。

迄今，在 400℃以上的高温环境中，奥氏体系不锈钢、Cr 含量为 9－12 质量%的 Cr 钢（以下称高 Cr 钢）、低、中 Cr 钢以及碳钢从环境（温度、压力等）和经济性的两方面适当选择被作为耐热钢使用。

在上述的各种耐热钢中，由于低、中 Cr 钢含量有 Cr，因此与碳钢相比在耐氧化性、高温耐腐蚀性、高温强度以及蠕变强度方面优良。另外，如果低、中 Cr 钢与奥氏体系不锈钢相比，则高温强度或蠕变强度差的钢的热膨胀系数小，反而价格低。而且，低、中 Cr 钢与上述高 Cr 钢相比也廉价，并且也具有韧性、焊接性以及热传导性优良的特点。

因此，所谓“Cr－Mo 钢”，即按质量%以 Cr 和 Mo 的含量为基准被分别称之为 0.5Cr－0.5Mo 钢、1.0Cr－0.5Mo 钢、1.25Cr－0.5Mo 钢、2.25Cr－1.0Mo 钢、5.0Cr－0.5Mo 钢、在 JIS G3462 中所规定的 STBA20、STBA22、STBA23、STBA24、STBA25 等的低、中 Cr 系耐热钢被广泛应用。

另一方面，通过使含有析出强化元素的 V、Nb、Ti、Ta 等进行改善低、中 Cr 系耐热钢的高温强度以及蠕变强度，作为这种析出强化型的低、中 Cr 系耐热钢按质量%的含量为基准，涡轮用材料的 1%Cr－1%Mo－0.25%V 钢或快增殖反应堆用结构材料的 2.25%Cr－1%Mo－Nb 钢等被人熟知。

另外，在特开昭 63－18038 号公报、特开平 1－316441 号公报、特

开平 2－217439 号公报、特开平 6－220532 号公报、特开平 8－134585 号公报、Wo 96 / 14445 号公报等也公开有析出强化型的低、中 Cr 铁素体系钢。

通常，耐热钢的高温强度及蠕变强度在耐压部件材料的设计上是极其重要的，并且具有不依赖使用温度的高强度是理想的。特别是在锅炉、化学工业、核工业等所用的耐热耐压钢等的情况，对其材料要求高温强度及蠕变强度高的钢，并根据材料的高温强度及蠕变强度决定所述钢管的壁厚。因此，通过固熔强化和析出强化能改善如上所述的低、中 Cr 钢的高温强度和蠕变强度。但是，不一定高温强度和长期间的蠕变强度两者都同时具有。

通常，通过增加 C、Cr、Mo 及 W 的含量进行改善由固熔强化的低、中 Cr 系耐热钢的高温强度。但是，在超过固熔限度含有这些合金元素提高钢高温强度的情况中，在高温下的长时间使用产生以 C、Cr、Mo 及 W 为主要成分的碳化物或金属间化合物析出，并降低在高温长时间的蠕变强度。因此，在以往的“Cr－Mo 钢”中不能避免这种问题。

另一方面，在进行析出强化提高低、中 Cr 钢的强度，其中例如提高温强度的情况下，当不能进行适当的组织控制，则有产生下述问题的情况。

（a）未使用材料或在高温短时间使用材料具有高的高温强度和蠕变强度，但在高温下被曝露 10000 小时以上时期时，则降低析出强化的效果，并可能得不到稳定的高温强度和蠕变强度。这是因为虽然在未使用材料或在高温短时间使用材料中碳化物、氮化物、碳氮化合物以及金属间化合物对析出强化有用，但是在高温长时间使用中由于所产生的时效，这些析出物凝聚粗大化并失去析出强化功能。

（b）在析出强化钢，由于晶粒内被强化，而晶界相对地变弱，因此也有使韧性或耐腐蚀性变差的情况。

（c）在钢材的组织为贝氏体和铁素体的二相组织，或者马氏体和铁素体的二相组织时，在贝氏体或马氏体中析出微细的析出物提高了高温强度和蠕变强度，而在铁素体中析出物容易变粗大化降低析出强度，因此，在形成上述二相组织的相之间产生变形能（高温强度或延展性等）

的差别，有韧性或蠕变强度变差的情况。另外，在高温使用中，在贝氏体和铁素体的界面或马氏体和铁素体的界面也有析出物粗大化并且韧性或疲劳特性变差的情况。

因此，在 1%Cr－1%Mo－0.25%V 钢或 2.25%Cr－1%Mo－Nb 钢以及在所述各公报中所公开的析出强化型的低、中 Cr 钢中分别有产生下述问题的情况。

在 1%Cr－1%Mo－0.25%V 钢的情况中，除 V 碳氮化合物的析出量变得过剩之外，容易引起析出物的粗大化，因此，有韧性或蠕变强度变差的情况。

在 2.25%Cr－1%Mo－Nb 钢的情况中，M_6C 碳化物等的晶界析出物容易粗大化，反而减少材料中的 Mo 的固熔量，所以有韧性及蠕变强度变差的情况。

在特开昭 63－18038 号公报中所公开的 3%Cr－1%Mo－W－V 钢的情况中，M_6C 碳化物容易析出，反而减少了材料中的 Mo 及 W 的固熔量，所以有招致蠕变强度变差，其中在断裂时间超过 6000 小时的长时间的蠕变强度变差的情况。

在特开平 1－316441 号公报中所公开的“韧性优良的耐热钢”为在基材中含有 V 的 Cr－Mo 钢的耐热钢。但是，其组织需要有铁素体和贝氏体或铁素体和珠光体的二相组织，而且，如实施例所述，铁素体相比例为 70%以上。因此，有高温强度变差的情况。

在特开平 2－217439 号公报中所公开的“耐腐蚀、耐氧化性优良的高强度低合金钢”为在基材中含有 V、Nb、Cu、Ni 等的 Cr－Mo 钢的耐热钢。但是，在上述公报中所公开的钢中，没有考虑到微观组织中的析出物，在 C、Mn、Mo、W 的含量平衡中变得容易析出碳化物，因此有使高温强度、蠕变强度或韧性中任何一种变差的情况。

在特开平 6－220532 号公报中所公开的钢是由在基材中含有 Nb、V、Ti、B 的 Cr－Mo 钢的初析铁素体的面积比例为 10%以下的贝氏体组织所构成的高屈强比高韧性的非调质（热处理）高强度钢。但是，没有考虑到这种钢的微观组织中的析出物，并且在 C、Mn、Mo、W 的含量平衡中变得容易析出 M_6C 碳化物，所以有高温强度、蠕变经或韧性中任何一种

变差的情况。

另外，在特开平 8-134585 号公报中公开的“高温强度及耐氧化性优异的铁素体系耐热钢”与在 WO96/14445 公报中公开的“高温强度优异的铁素体系耐热铁为使任何一种 Cr—Mo 钢的基材中都含有 V、Nb、B 的、并具有按截面面积由 15%以下的初析铁素体与其余为贝氏体所构成的组织的钢。但是，在上述 2 个公报中所公开的钢也没有考虑到微观组织中的析出物。并且，在 C、Mn、Mo、W 的含量的均衡中变得容易析出 M 6C 碳化物，所以高温强度、蠕变强度、韧性的任何一种有变差的情况。

如上所述，若能更进一步提高产生各种问题的情况的低、中 Cr 系耐热钢的高温强度和蠕变强度，则能得到下述优点。

也就是，即使在以往对耐高温腐蚀性要求并不那么严格的使用环境中，为了确保高温强度及蠕变强度使用高 Cr 钢，但是代替高 Cr 钢，如果使用低、中 Cr 钢，则除在经济上有利之外，能产生低、中 Cr 钢的特性，例如优良的焊接性。

另外，即使在以往的用途中，也可能使壁厚变薄，由此提高热传导性，并能改善设备的热效率。并且，也能减轻随着设备的起动、停止的热疲劳负荷。

并且，壁厚变薄能轻量化，缩小设备并也可以降低制造成本。

为此，本发明的目的是提供一种耐热钢，这种耐热钢在 400℃以上的高温度，其中例如在 400－600℃的温度区域中的蠕变强度高，并且在这样的温度范围即使长时间使用也显示稳定的高温强度，另外，在韧性方面优良的 Cr 含量为 8 质量%以下。

本发明的主要特征如下。

即，一种耐热钢，是含有按质量%为 C：0.01－0.25%、Cr：0.5－8%、V：0.05－0.5%、Si：0.7%以下、Mn：1%以下、Mo：2.5%以下、W：5%以下、Nb：0.2%以下、N：0.1%以下、Ti：0.1%以下、Ta：0.2%以下、Cu：0.5%以下、Ni：0.5%以下、Co：0.5%以下、B：0.1%以下、Al：0.05%以下、Ca：0.01%以下、Mg：0.01%以下、Nd：0.01%以下，其余由 Fe 及杂质构成；并且满足下述（1）式及（2）式的化学组成，晶粒内析出物中的平均直径为 30nm 以下的析出物的存在密度为 1 个 / μm^3

以上。

这里，$C-0.06\times(Mo+0.5W)\geqslant 0.01$ （1）

$Mn+0.69\times\log(Mo+0.5W+0.01)\leqslant 0.60$ （2）

上述式（1）及（2）中的元素符号为按其元素的质量%所示的在钢中的含量。

另外，所谓本发明的“平均直径”具体地是指以短径和长径和的 1/2 所定义的值。

在本发明所规定的平均直径 30nm 以下的析出物，用透射电子显微镜在加速电压 100KV 以上进行观察的情况下能容易观察，特别是如果用加速电压为 3000KV 的所谓超高压电子显微镜能观察到原子单位，所以上述析出物的平均直径的下限值也可为相当于Fe或析出物的晶格常数的0.3nm程度。但是，在用通常的加速电压（例如，100－200KV）的情况下，平均直径为 2nm 以下时，成为透射电子显微镜能分辨的大小以下，由于有不能可靠地确认的情况，因此把上述析出物的平均直径的下限值定为 2nm 是现实的。

另外，上述本发明的低、中 Cr 系耐热钢，也可为锻造钢或铸造钢中任何一种。

本发明者们对于 Cr 含量为 8 质量%以下的低、中 Cr 系耐热钢的化学组成、析出物以及材料的组织与韧性、400℃以上的高温，其中例如 400－600℃的温度范围中的蠕变强度以及高温强度的关系进行各种研究，结果发现下述现象。

1．在晶界上，如果 M_6C 碳化物析出，则蠕变强度、高温强度、韧性的任何一种都降低，但是在具有特定的化学组成的低、中 Cr 系耐热钢中，如果 C、Mn、Mo、W 的含量满足上述的式（1）及式（2），则不析出 M_6C 碳化物。而且，能对长时间的蠕变强度确保有效的固熔 Mo 量或固熔 W 量。

2．在 M_6C 碳化物中几乎不固熔 V。换句话说，在 M_6C 碳化物的金属元素 M 中几乎不含 V。

3．如果在晶体粒内平均直径 30nm 以下的微细的析出物以 1 个 / μm^3 以上的密度存在，则通过析出强化作用，能提高低、中 Cr 系耐热钢的高

温强度和蠕变强度。

4．如果在上述晶粒内的平均直径 30nm 以下的析出物为“整合析出物（coherent precipitate）”，则能得到更大的高温强度和蠕变强度。

这里，所谓“整合析出物”，是指以金属元素为 M，以 C 或 N 为 X 时，用 MX 所表示的，以 V、Nb、Ti、Ta 等为主要成分的 VC、VN、NbC、NbN、TiC、TiN、TaC、TaN 及以 M_2X 所示的、以 Mo、Cr 为主要成分的 Mo_2C、Cr_2N 等的、在晶粒内所析出的微细的碳化物、氮化物或碳氮化合物以及这些的复合析出物的总称。下面，在本说明书中也有把上述整合析出物单指 MX 型的析出物的情况。另外，也有在材料和析出物的界面为部分的相应，并且也把在界面位错存在的析出物包括在整合析出物中。

在晶粒内中的平均直径 30nm 以下的析出物为“整合析出物”的情况下，能得到所述 4 的效果是由于下述原因。即：

4－1：上述 MX 型的析出物，在高温的析出初期成球形的形状，具有与材料相同的体心立立结构（bcc），具有与材料完全整合的关系。

4－2：这种 MX 型的析出物，通过回火或在使用中产生的高温时效变成面心立方结构，形状变成薄圆板状，但是保持形状在圆板状之间与材料的相应关系。

4－3：如果这种 MX 型的析出物保持与原料的整合性，则在 MX 型析出物的周围所产生的整合应变地位错固接并且位错难于移动，因此能抑制材料的组织的恢复软化，并且变形阻力变高。另外，在塑性变形时由于移动的位错被固定，所以变形阻力变高。其结果，提高了高温强度以及蠕变强度。

4－4：在 MX 型的析出物保持与材料的整合性之间，MX 型的析出物受到由材料的束缚，能抑制 MX 型的析出物自身的成长和凝聚粗大化、因此，直到高温长时间使用后，微细的 MX 型的析出物稳定并且高密度地保持和持续析出强化能，能得到稳定的高温强度以及蠕变强度。

5．提高低、中 Cr 系耐热钢的高温强度和蠕变强度不用说，为了也能提高蠕变延性或韧性，除在所述的晶粒内中的析出物之外，也可以考虑在 M_6C 碳化物以外的晶体结界的析出物。

6．在晶界不析出 M_6C 碳化物的成分的情况下，沿晶界也析出 $M_{23}C_6$ 碳化物、M_7C_3 碳化物及渗碳体等的析出物。这些析出物在析出的初期阶段沿晶界薄片状析出，所以在上述晶界中的析出物的周围，产生 MX 型的析出物等的其它碳化物的无析出区，晶界强度变弱，引起蠕变延性的降低或韧性的变差。但是，当使在上述晶界中的薄片状的析出物变成球状，则在球状的析出物的周围恢复碳化物的无析出区，由此也恢复了蠕变延性或韧性。另外，当变化成球状的 $M_{23}C_6$、M_7C_3 碳化物或渗碳体等均匀地存在于晶界上，则抑制晶界滑移，使长时间的蠕变强度稳定化。

7．当在 $M_{23}C_6$ 碳化物、M_7C_3 碳化物或渗碳体等晶界中的析出物中固熔 V，则由于不容易产生所述析出物的粗大化，所以能抑制在长时间的蠕变强度的降低。

8．在构成晶界析出物的金属元素中的 V 量任何一种都为 2 质量％以上，并且其短径与长径的比（短径／长径）为 0.5 以上时，能得到优异的蠕变强度、蠕变延性以及韧性。而且也不容易产生回火脆化。

9．如果低、中 Cr 系耐热钢的材料为贝氏体的单相组织，则晶体粒内的 MX 型的析出物容易均匀分布，并且在晶界中的析出物也容易球状化。因此，除高温强度提高，在高温长时间也能确保极大的蠕变强度，并且韧性也极其良好。这是由于，在材料的组织为贝氏体单相组织的情况中，与在材料的组织中存在铁素体的情况相比，MX 型的析出物的存在密度变高，而且与铁素体或马氏体混合存在的情况相比，在原奥氏体晶界、铁素体和贝氏体的界面或马氏体和贝氏体的界面不容易析出能看到的“短径／直径”的值为小板状或棒状的析出物。

10．在具有特定化学组成的低、中 Cr 系耐热钢中，如果 B、N、Cr、V、Nb、Ti 的含量满足下述（3）－（5）式，则材料的组织成为贝氏体单相组织。

$$B-(N/3)\geqslant 0 \qquad (3)$$

$$(Cr/7)-V>0 \qquad (4)$$

$$\log\{(Cr/7)-V\}\times\log(Nb+2Ti+0.001)\leqslant 2 \qquad (5)$$

在上述式（3）－（5）中的元素符号表示按其元素的质量％在钢中的含量。

基于上述发现完成了本发明。

以下，详细地说明本发明的各要素。另外，各元素的含量的“%”表示“质量%”。

（A）钢的化学组成

C：

C 与 Cr、V、Mo 等形成 MX 型的析出物 M_2X 型的析出物，并具有提高高温强度或蠕变强度的作用。但是，C 的含量不到 0.01%时，则除 MX 型的析出物或 M_2X 型的析出物的析出量不充分之外，淬火性下降并且由于容易析出铁素体，所以降低了高温强度、蠕变强度和韧性。另一方面，当其含量超过 0.25%时，则过剩地析出 MX 型的析出物、M_2X 型的析出物以及，例如 M_6C 碳化物、$M_{23}C_6$ 碳化物、M_7C_3 碳化物、渗碳体等其它的碳化物并显著地硬化钢，所以有损其加工性和焊接性。而且，增加了组织中马氏体，降低了长时间的蠕变强度和蠕变延展性。因此，C 的含量范围为 0.01－0.25%。另外，C 的含量为 0.02－0.15%是理想的，而最好为 0.06－0.08%。

Cr：

Cr 是为确保耐氧化性和高温耐腐蚀性不可缺的元素。但是，Cr 的含量不到 0.5%时，得不到这些效果。而当其含量超过 8%时，焊接性、热传导性变低，同时经济性也下降，并使低、中 Cr 系耐热钢的优点变少。因此，Cr 含量为 0.5－8%。另外，Cr 含量的理想范围为 0.7－5%，而最好为 0.8－3%。

V：

V 是形成 MX 型析出物的重要的元素。即，V 与 C 及 N 结合形成微细的 V（C、N），具有提高蠕变强度和高温强度的作用。但是，当 V 含量不到 0.05%时，则 V（C、N）的析出量少，不利于提高蠕变强度和高温强度。但是，其含量超过 0.5%时，则 V（C、N）粗大化，在粗大的 V（C、N）的周围容易析出铁素体，所以反到有损蠕变强度、高温强度和韧性。因此，V 含量为 0.05－0.5%。另外，V 含量为 0.06－0.3%是理想的，而为 0.08－0.25%更好，但 V 含量最好为 0.08－0.12%。

Si：

Si 作为脱氧剂起作用，并且也具有提高钢的耐水蒸汽氧化特性。但是，当其含量超过 0.7%时，则韧性显著地降低，并且对蠕变强度也有害。因此，Si 的含量为 0.7%以下。另外，由于 Si 含量也可为杂质的水平，所以对其下降没有特别的限定，但是为 0.01%以上是理想的。Si 含量的理想范围为 0.1－0.6%，而较好为 0.15－0.45%，但最好为 0.15－0.35%。

Mn：

Mn 具有脱硫作用和脱氧作用，并且是对提高钢的热加工性有效的元素。用 Mn 也有提高钢的淬火性的作用。但是，当 Mn 含量超过 1%时，则除有损于对强化蠕变有效的微细的析出物的稳定性之外，根据冷却条件使材料的一部分或全部都成为马氏体，所以降低了高温长时间的蠕变强度。因此，Mn 的含量为 1%以下。另外，由于 Mn 含量也可为杂质的水平，因此对其下限无特别的规定，但是为 0.01%以上是理想的。Mn 含量的理想范围为 0.05－0.65%，比较好的范围为 0.1－0.5%，而最好的范围为 0.3－0.5%。

在本发明的低、中系耐热钢中除 Fe 以外的元素也可仅为上述的 C、Si、Mn、Cr 及 V。但是，除上述成分之外，根据需要，也可选择地含有 Mo、W、Nb、N、Ti、Ta、Cu、Ni、Co、B、Al、Ca、Mg、Nd。即，可把 Mo、W、Nb、N、Ti、Ta、Cu、Ni、Co、B、Al、Ca、Mg、Nd 的各元素作任意添加元素添加。

下面说明上述的任意添加元素。

Mo、W：

如果添加这些元素，通过强化固熔有利于提高蠕变强度及高温度强度。另外，由于形成 M_2X 型的析出物，也有提高由于析出强化的蠕变强度及高温强度的作用。这些效果即使为杂质水平的含量也能得到，但是为了得到更显著的效果，Mo 为 0.01%以上，W 为 0.02%以上的含量是理想的。但是，Mo 超过 2.5%，W 超过 5%时，其效果达到饱和，或促进铁素体的析出，反而有损焊接性的韧性。因此，添加时这些元素的含量对 Mo 为 0.01－2.5%，而 W 为 0.01－5%。Mo 含量的理想范围为 0.02－2%，更好为 0.05－1.5%，而如为 0.1－0.8%则更加理想，但最好为 0.3－0.6%。W 含量的理想范围为 0.02－4%，更好的范围为 0.05－3%。另

外，这些元素任何一种都可单独或两者都添加。在为了显著地得到上述各效果，复合添加 Mo 和 W 的情况中，按 Mo（%）＋0.5W（%）的值为 0.01－2.5%为好。

Nb：

如果添加 Nb，由于与 V 同样形成 MX 型的析出物，所以具有提高析出强化的蠕变强度及高温强度的作用。并且，抑制 MX 型析出物的粗大化提高其热稳定性，也具有防止在长时间的蠕变强度降低的作用。另外，也具有使晶粒微细化，提高焊接性和韧性，同时防止焊接热影响部（以下称 HAZ）的软化的作用。这些效果以杂质水平的含量即能得到，但是为了更显著地得到其效果，Nb 含量为 0.002%以上是理想的。但是，当 Nb 含量超过 0.2%时，由于除显著地硬化钢之外，反而粗大化 MX 型的析出物，有损蠕变强度、高温强度、韧性。因此，在添加时 Nb 的含量为 0.002－0.2%好。Nb 含量的理想的范围为 0.05－0.1%，而更好为 0.01－0.07%，但最好的范围为 0.02－0.06%。

N、Ti、Ta、Cu、Ni、Co：

如果添加这些元素的任何一种，具有提高蠕变强度及高温强度的作用。

即，N 与 V、Nb、C 等结合在晶粒内形成微细的析出物，具有提高蠕变强度及高温强度的作用。用 N 进一步微细化晶体粒度，提高焊接性和韧性，同时具有防止 HAZ 的软化的作用。N 的这些作用为杂质水平的含量即能得到，但是为了更显著地得到其效果，N 含量为 0.001%以上是理想的。当 N 含量超过 0.1%时，则反而析出物粗大化有损蠕变强度、高温强度和韧性。并且，当使 N 含量过剩，则产生能促进初析铁素体的析出的缺点。因此，在添加时的 N 含量可为 0.001－0.1%。N 含量的理想范围为 0.002－0.05%，而更好为 0.003－0.01%，但最好的范围为 0.002－0.007%。

Ti、Ta 与 V 同样形成 MX 型的析出物，因此，通过析出强化具有提高蠕变强度及高温强度的作用。用 Ti、Ta 进一步微细化晶体粒度，提高焊接性和韧性，同时也具有防止 HAZ 的软化的作用。Ti、Ta 的这些作用即使含量为杂质水平也能得到，但是为了更显著地提到其效果，Ti 为 0.001

%以上，Ta 为 0.002 以上的含量是理想的。但是，当 Ti 超过 0.1%，Ta 超过 0.2%时，则显著地硬化钢，有损于韧性、加工性、焊接性。因此，在添加时的 Ti、Ta 的含量对 Ti 为 0.001－0.1%，而对 Ta 为 0.002－0.2%。Ti 含量的理想范围为 0.003－0.05%，更好为 0.05－0.015%，而最好的范围为 0.005－0.01%。Ta 的含量的理想范围为 0.005－0.1%，更好为 0.005－0.07%，而最好的范围为 0.005－0.02%。

Cu、Ni、Co 是稳定化奥氏体的元素，而且具有强化固熔的作用，所以有提高高温强度和蠕变强度的效果。上述 Cu、Ni、Co 的作用，即使含量为杂质水平也能得到，但是为了更显著地得到其效果，Cu、Ni、Co 中任何一种的含量为 0.01%以上是理想的。但是，当 Cu、Ni、Co 中任何一种的含量超过 0.5%，反而招致在高温长度长时间的蠕变强度的降低。另外，从经济性考虑，过剩添加也不好。因此添加 Cu、Ni、Co 时的含量任何一种可为 0.01－0.5%。对 Cu、Ni、Co 中任何一种其含量理想的范围为 0.02－0.3%，而更好的范围为 0.1－0.2%。另外，除上述的作用之外，用 Cu 有提高热传导性的作用，而用 Ni 有提高韧性的作用。

上述的 N、Ti、Ta、Cu、Ni、Co 中可只添加任何一种或二种以上复合添加。

B：

如果添加 B，则能抑制析出物的粗大化，对长时间的蠕变强度的提高有利。并且，由于提高淬火性，因此对确保高温强度和蠕变强度也是有效的元素。这些效果以杂质水平的含量就能得到，但是为了得到更显著的效果，B 含量为 0.0001%以上是理想的。但是，当 B 含量超过 0.1%时，由于在晶界显著地偏析，所以晶界的析出物反而粗大化，有损高温强度、蠕变强度或韧性。因此，添加 B 时的含量可为 0.0001－0.1%。B 含量的理想范围为 0.0005－0.15%，更好为 0.001－0.008%，面最好为 0.001－0.004%。

Al：

如果添加 Al，则有脱氧作用。这种效果即使为杂质水平的含量也能得到，但是为了得到更显著的效果，Al 含量为 0.001 以上是理想的。但是，当 Al 含量超过 0.05%时，则有损长时间的蠕变强度和加工性。因此，

添加 Al 时的含量可为 0.001－0.05%。Al 含量的理想范围为 0.001－0.02%，而更好为 0.002－0.015%。另外，在本发明所说的 Al 含量是指可溶于酸 Al（所谓“Al 溶液”）的含量。

Ca、Mg、Nd：

如果添加这些元素，则任何一种都能固定 S，并提高韧性，同时具有防止蠕变脆化的作用。这些效果即使为杂质水平的含量也能得到，但是为了得到更显著的效果，任何一种元素含量为 0.0001%以上是理想的。但是，当任何一种元素的含量超过 0.01%时，增加氧化物或硫化物，反而有损韧性。因此，添加这些元素时的含量任何一种可为 0.0001－0.01%。任何一种元素含量的理想的范围为 0.0002－0.005%，而更好为 0.0005－0.0035%。另外，这些元素可以添加仅一种或二种以上的混合物。

P、S：

这些元素在钢中作为杂质而掺入，对韧性、加工性、焊接性有害，特别助长了回火的脆化。因此，尽可能使其含量少是理想的，P 为 0.03%以下，S 为 0.015%以下是理想的。

（1）式、（2）式：

在晶界如果析出碳化物，则降低蠕变强度、高温强度或韧性。因此，使上述 M_6C 碳化物不析出是重要的。

如上所述，通过本发明者们的详细研究，如果具有上述化学组成的低、中 Cr 系耐热钢的 C、Mn、Mo、W 的含量满足（1）或及（2）式，则不析出碳化物，而且可以判断能确保固熔 Mo 量或固熔 W 量，由此，表明可以抑制长时间的蠕变强度的降低。因此，“C-0.06×(Mo+0.5W)”的值为 0.01 以上，“Mn+0.69×log(Mo+0.5W+0.01)”的值为 0.60 以下，即满足上述（1）式及（2）式的规定。

（3）式、（4）式、（5）式：

另外，本发明者们的详细研究的结果表明，如果具有上述化学组成的低、中 Cr 系耐热钢的 B、N、Cr、V、Nb、Ti 的含量满足（3）－（5）式，则材料的组织成贝氏体单相组织，除高温强度高以外，即使在高温长时间也能确保极大的蠕变强度，并且韧性也变得极其良好。因此，在要求确保高温强度及在高温长时间的大的蠕变强度以及良好的韧性的情

况下，使“B-(N/3)”的值为 0 以上，“(Cr/7)-V”的值超过 0，“log{(Cr/7)-V}×log(Nb+2Ti+0.001)”的值为 2 以下，即满足上述（3）－（5）式的规定。

（B）析出物

（B－1）晶体粒内的析出物

当在晶体粒内非微细的析出物时，对于析出强化有利，特别是在平均直径为 30nm 以下的析出物的存在密度为 1 个 / μm^3 以上的情况下，析出强化能力变大并且能提高高温强度及蠕变强度。

即，晶体粒内的析出物，当其平均直径超过 30nm 并粗大化时，则析出强化作用降低。另一方面，在晶体粒内即使存在平均直径为 30nm 以下的析出物，在其存在密度不到 1 个 / μm^3 的情况下，不能得到充分的析出强化能力。

因此，在本发明中，对于晶体粒内析出物规定平均直径为 30nm 以下的析出物的存在密度为 1 个 / μm^3 以上。

如上所述，在本发明中的“平均直径”具体地是指以短径与长径的和的 1 / 2 所定义的值。另外，平均直径 30nm 以下的析出物用透射电子显微镜能容易观察，特别是，由于如果用加速电压为 3000KV 的所谓超高电子显微镜可以观察到原子单位，所以上述析出物的平均直径的下限值可为相当于 Fe 或析出物的晶格常数的 0.3nm 程度。但是，在用通常的加速电压（例如，100－200KV）的情况下，平均直径为 2nm 以下，成为透射电子显微镜的分辨能力以下的大小，有不能明确确认的情况，因此，上述析出物的平均直径的下限值为 2nm 是现实的。

另一方面，平均直径为 30nm 以下的析出物的存在密度越大越能得到高的析出强化作用。因此，上述存在密度的上限也可没有地限定。另外，在实际上上限为 500 个 / μm^3 程度。

晶粒内析出物的存在密度，例如象日本金属学会会报第 10 卷（1971 年）的第 279－289 页所说明的那样，用透射电子显微镜可把观察到的二维信息换算成三维信息求出。

即，用透射电子显微镜以高倍数进行数视野（例如，5 视野）的照相摄影，由从这些照片所求出的每规定大小的析出物的单位面积（1μm^2）

的数 N_A 和把在上述照片上所取得的任意的直线与所述析出物的交点的数用所述直线的长度（μm）去除的值 N_L 可以求出在晶粒内析出物的三维的存在密度。

具体地说，在本发明所规定的晶体粒内析出物的存在密度 N_V（个／μm^3），例如用加速电压为 100KV 的透射电子显微镜，以放大倍数 40000 倍进行 5 视野的照相摄影，并由从这些照片所求的平均直径为每单位面积（$1\mu m^2$）的 2－30nm 的析出物的数 N_A 和把上述照片上所取得的任意的直线与所述析出物的交点数用所述直线的长度（μm）去除的值 N_C，并假定析出物的形状为圆板，可由下述（6）式求出。

$$N_V=2(N_A^2 / \pi)N_L \qquad (6)$$

式中，在晶粒内，不用说，即使存在以平均直径超过 30nm 的析出物也可以，但是尽可能的这样的析出物越少越好。

另外，如果在所述晶粒内的平均直径为 30nm 以下的析出物为整合析出物（即，MX 型的析出物或 M_2X 型的析出物），则能得到更大的蠕变强度，所以晶体粒内的析出物为整合析出物是理想的。

如上所述，本发明的“整合析出物”不限于与材料完全整合的状态的析出物，包括与析出物的界面的部分整合，以及在其界面存在位错时的析出物。

另外，在整合析出物的周围产生整合应变，因此，通过透射电子显微镜观察了解整合应变的存在能判定析出物是否为整合析出物。具体地说，用透射电子显微镜以 20000 倍以上的高倍数按双束近似衍射条件在电子射线的入射方向显现对比整合应变，能确认有无整合应变。因此，进行是否为整合析出物的判定。

（B－2）晶界的析出物

如上所述，如果在晶界析出 M_6C 碳化物，则降低蠕变强度或高温强度，因此，第 1 位的是不析出 M_6C 碳化物，但是，为了提高蠕变强度和高温强度，也为提高蠕变延展性或韧性，除在所述（B－1）项的晶粒内中的析出物之外，也可考虑在 M_6C 碳化物以外的晶界中的析出物。

即使在晶界不析出 M_6C 碳化物的成分系的情况中，沿晶界原出 $M_{23}C_6$ 碳化物、M_7C_3 碳化物或渗碳体等的析出物，但是当这些析出物变成球状

时，则能恢复蠕变延展性或韧性。而且，在晶界析出物的短径与长径的比的“短径 / 长径”的值为 0.5 以上时，能大量恢复蠕变延展性或韧性。

并且，在 M_6C 碳化物中几乎不固熔 V，换言之，在 M_6C 碳化物的金属元素 M 中，几乎不含 V，但是，在除 M_6C 碳化物以外的晶界析出物，例如 $M_{23}C_6$ 碳化物、M_7C_3 碳化物或渗碳体（M_3C 碳化物）等中固熔 V，所以在其金属元素 M 中含有 V。而且，随着在所述析出物中固熔的 V 量增加，析出物的粗大化生成变难，能抑制在长时间的蠕变强度的降低，特别是当金属元素 M 中的 V 量成为 2 质量%以上时，使在长时间的蠕变强度、蠕变延展性及韧性稳定。并且也难于产生回火脆化。

因此，为了提高长时间的蠕变强度、蠕变延展性、韧性并难于产生回火脆化，构成晶界析出物的金属元素中的 V 量任何一种都为 2 质量%以上，并且其短径与长径的比（短径 / 长径）为 0.5 以上是理想的。

另外，即使在金属元素 M 中含有 V 的晶界析出物中，特别是在 $M_{23}C_6$ 碳化物、M_7C_3 碳化物、渗碳体中容易固熔 V。因此，作为晶体界析出物存在 $M_{23}C_6$ 碳化物、M_7C_3 碳化物、渗碳体的一种以上是理想的。

这里，对构成晶界析出物的金属元素 M 中的 V 量的上限没有特别地限定。但是，在晶界析出物中的 V 量过剩的情况下，由于所述 MX 型的析出物的量减少，所以上述 V 量的上限为 10%以下是理想的。

另外，在构成晶界析出物的金属元素中的上述 V 量通过透射电子显微镜的能量分散 X 射线分光分析（EDX 分析）能够测定。

（C）材料的组织

对于本发明的低、中 Cr 系耐热钢的材料的组织没有特别规定的必要。但是，当材料的组织中含有铁素体，有降低高温强度、蠕变强度、韧性的情况，另外，当在材料的组织中含有马氏体时，则有降低长时间的蠕变强度的情况。对于此，如上所述，如果材料为贝氏体的单相组织，则除高温强度高之外，即使在高温长时间也能确保大的蠕变强度，韧性也良好。因此，在要求确保高温强度及高温长时间的大的蠕变强度以及良好的韧性的情况下也可把材料的组织作成贝氏体单相组织。

另外，在本发明的低、中 Cr 系耐热钢的情况中，如果 B、N、Cr、V、Nb、Ti 的含量满足（3）—（5）式，则材料的组织成为贝氏体单相组织。

在本发明的低、中 Cr 系耐热钢也可为熔解、铸造并进行热加工的锻造钢以及铸造后直接使用的铸造钢中的任何一种。

在把具有（A）项所述的化学组成的钢作为材料钢的锻造钢及铸造钢中，通过进行例如下述的热处理，能比较容易地把晶粒内析出物、晶界析出物作成规定的大小、存在密度、组成和形状。

（D）热处理

（D－1）正火：

在奥氏体变态开始温度以上，而且在固熔晶粒内析出物的温度和不生成晶粒的粗大化的温度之间的温度进行正火，在正火后，可以 200℃／小时以上的冷却速度进行冷却。正火的温度根据材料钢的化学组成不同而不同，可大致为 900－1100℃，而为 920－1050℃更好。正火后的冷却速度越快越好，实用的相当于水冷的冷却速度（即，5℃／秒的冷却速度）以下是足够的。

（D－2）回火：

为了在晶粒内析出规定的析出物，在冷却上述正火之后可进行回火。通过回火在晶界析出物中固熔 V（即，在构成晶界析出物的金属元素中含有 V）。该回火温度，例如可为 550℃－AC1 变态点即可。另外，回火在（AC1 变态点－50℃）－AC1 变态点的温度区进行是理想的。

如上所述，本发明的低、中 Cr 系耐热钢可为锻造钢和铸造钢中任何一种，但在高温的奥氏体区域中进行热加工的锻造钢导入大量位错。由于位错成为析出的核生成位置，因此总体讲锻造钢比铸造钢增加了在晶体粒内的平均直径为 30nm 以下的析出物的存在密度并容易高强度化。因此，为锻造钢是理想的。但是，即使是锻造钢，为了充分地利用热加工的效果，在 AC3 变态点－1300℃的温度区域加热后，在轧制压率 50％以下进行热加工是理想的。这是由于，如果加热温度及轧制压率在所述范围，能发现充分的热加工效果。另外，在热加工后，直接连续进行正火，则能降低省能耗的制造成本。

下面通过实施例更详细地说明本发明。

实施例

熔炼具有表 1－4 所示化学组成的 38 种钢，把除钢 C、钢 K 以外的

钢锭加热到 1000－1200℃的温度后，进行轧制压率 50－70％的热压轧加工成厚度 50mm 的板材。钢 C、钢 K 的钢锭直接进行机械加工成厚 50mm 的板材。

另外，在表 1－4 中的钢 A－V、钢 12、钢 13 及钢 16 的成分为满足本发明的所规定条件的钢，而在表 3、表 4 中的钢 1－11、钢 14 及钢 15 中任何一个成分都偏离本发明规定的条件的钢。

表 1

钢	化学组成（质量%） 其余：Fe及杂质													
	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Nb	Mo	N	B	Ti	Ta	Ni
A	0.06	0.25	0.50	0.011	0.002	1.24	0.11	0.040	0.38	0.0072	0.0025	0.006	-	Q.15
B	0.07	0.25	0.35	0.012	0.002	2.25	0.25	0.050	0.12	0.0046	0.0030	-	-	-
C	0.15	0.17	0.80	0.008	0.002	0.80	0.05	0.030	0.25	0.0053	0.0025	0.005	-	-
D	0.07	0.31	0.25	0.012	0.001	1.15	0.17	0.050	0.48	0.0060	0.0021	-	-	-
E	0.10	0.24	0.35	0.009	0.002	2.10	0.15	0.010	0.55	0.0065	0.0024	0.008	-	0.10
F	0.08	0.22	0.43	0.013	0.002	1.50	0.05	0.100	0.78	0.0054	0.0034	-	0.01	0.10
G	0.21	0.27	0.23	0.008	0.002	0.82	0.10	0.053	0.31	0.0059	0.0010	-	-	-
H	0.10	0.25	0.02	0.008	0.002	2.26	0.25	0.062	0.08	0.0043	0.0040	0.010	-	0.02
I	0.06	0.17	0.50	0.012	0.002	2.34	0.22	0.025	0.02	0.0088	0.0060	-	-	-
J	0.07	0.25	0.48	0.013	0.001	1.25	0.10	0.050	0.43	0.0086	0.0040	-	-	0.12
K	0.07	0.22	0.35	0.013	0.001	1.25	0.10	-	0.50	0.0073	0.0035	0.010	-	0.15
L	0.07	0.25	0.28	0.011	0.002	2.24	0.23	-	0.09	0.0083	0.0045	0.010	-	-
M	0.08	0.24	0.85	0.012	0.003	1.25	0.17	0.050	-	0.0057	0.0040	0.030	-	-
N	0.11	0.17	0.51	0.013	0.002	6.50	0.21	0.050	-	0.0067	0.0035	-	-	0.20
O	0.12	0.35	0.62	0.009	0.002	1.24	0.10	0.040	0.65	0.0043	0.0043	-	0.01	0.25
P	0.10	0.31	0.60	0.014	0.001	2.26	0.25	0.060	0.20	0.0064	0.0025	-	-	-
Q	0.12	0.35	0.95	0.012	0.002	1.25	0.25	0.050	-	0.0008	-	-	-	-
R	0.15	0.27	0.50	0.013	0.003	7.00	0.35	0.050	-	0.0005	-	-	-	-
S	0.12	0.51	0.55	0.012	0.001	2.25	0.21	-	0.05	0.0072	-	-	-	-
T	0.08	0.55	0.35	0.013	0.001	2.25	0.25	0.010	0.11	0.0087	0.0020	-	-	-
U	0.09	0.25	0.60	0.010	0.002	2.56	0.23	-	0.08	0.0004	0.0020	0.010	-	-
V	0.10	0.28	0.82	0.011	0.001	1.25	0.15	-	-	0.0002	-	-	-	-

表 2 （续表1）

钢	化学组成（质量%） 其余：Fe及杂质											
	Cu	Co	W	Al	Ca	Mg	Nd	fn1	fn2	fn3	fn4	fn5
A	0.15	-	-	0.0025	0.0025	-	-	0.037	0.218	0.0001	0.067	1.496
B	-	-	1.55	0.0039	0.0010	-	-	0.016	0.320	0.0015	0.071	1.481
C	0.10	-	-	-	-	0.0025	-	0.135	0.396	0.0007	0.064	1.653
D	-	-	-	0.0002	-	-	-	0.041	0.036	0.0001	-0.006	-
E	-	0.10	-	0.0015	-	-	0.001	0.067	0.176	0.0002	0.150	1.292
F	0.10	-	-	0.0014	0.0030	-	-	0.033	0.359	0.0016	0.164	0.781
G	-	-	0.05	0.0094	0.0021	-	-	0.190	-0.089	-0.0010	0.017	2.238
H	-	-	1.63	0.0072	-	-	-	0.046	-0.010	0.0026	0.073	1.230
I	0.05	-	0.05	0.0059	-	0.0018	-	0.057	-0.369	0.0030	0.114	1.493
J	0.11	-	-	0.0025	0.0015	-	0.003	0.044	0.234	0.0011	0.079	1.428
K	0.15	-	-	0.0029	0.0023	-	-	0.040	0.148	0.0011	0.079	1.854
L	-	-	1.63	0.0025	0.0025	-	-	0.016	0.253	0.0017	0.090	1.755
M	-	-	-	0.0029	0.0023	-	-	0.080	-0.530	0.0021	0.009	1.973
N	0.20	-	-	0.0024	0.0016	-	-	0.110	-0.870	0.0013	0.719	0.186
O	0.25	0.10	0.50	0.0034	-	-	-	0.066	0.592	0.0029	0.077	1.544
P	-	-	1.50	0.0052	-	-	-	0.043	0.588	0.0004	0.073	1.382
Q	-	-	-	0.0002	-	-	-	0.120	-0.430	-0.0003	-0.071	-
R	-	-	-	0.0037	-	-	-	0.150	-0.880	-0.0002	0.650	0.242
S	-	-	1.85	0.0002	-	-	-	0.062	0.545	-0.0024	0.111	2.859
T	-	-	1.94	0.0003	-	-	-	0.015	0.376	-0.0009	0.071	2.245
U	-	-	1.60	0.0028	-	-	-	0.037	0.565	0.0019	0.136	1.455
V	-	-	-	-	-	-	-	0.100	-0.560	-0.0001	0.029	4.632

$fn1=C-0.06\times(Mo+0.5W)$、$fn2=Mn+0.69\times\log(Mo+0.5W+0.01)$

$fn3=B-(N/3)$、$fn4=(Cr/7)-V$、$fn5=\log\{(Cr/7)-V\}\times\log(Nb+2Ti+0.001)$

fn5栏中的“—”表示偏离对数的“真数>0”的基本法则。

表 3

钢	化学组成（质量%） 其余：Fe及杂质													
	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Nb	Mo	N	B	Ti	Ta	Ni
1	0.14	0.25	0.45	0.015	0.004	1.01	-	-	0.35	0.0101	-	-	-	0.05
2	0.10	0.30	0.45	0.010	0.002	2.25	-	-	0.98	0.0124	-	-	-	-
3	0.06	0.75	0.35	0.012	0.002	1.35	0.15	0.020	0.65	0.0048	0.0032	0.005	-	-
4	0.07	0.35	1.85	0.011	0.003	1.23	0.11	0.050	0.58	0.0061	0.0045	-	-	-
5	0.08	0.26	0.55	0.012	0.002	0.31	0.07	0.020	0.25	0.0032	0.0026	-	-	-
6	0.30	0.25	0.35	0.011	0.002	1.28	0.65	0.050	0.51	0.0040	0.0035	-	-	-
7	0.07	0.26	0.35	0.012	0.002	1.82	0.02	0.002	3.05	0.0042	0.0021	-	-	-
8	0.14	0.75	1.49	0.009	0.005	0.52	0.17	0.012	0.52	0.0051	0.0012	-	-	-
9	0.26	0.25	0.50	0.003	0.001	-	1.01	-	0.53	0.0025	-	-	-	-
10	0.002	0.08	0.51	0.002	0.001	-	0.48	-	0.30	0.0022	0.30	0.70	-	-
11	0.15	0.03	1.35	0.005	0.001	-	-	0.050	-	0.0035	-	-	-	-
12	0.14	0.24	0.36	0.011	0.003	5.50	0.22	0.050	1.50	0.0052	0.0031	0.010	-	-
13	0.10	0.25	0.51	0.014	0.001	6.50	0.09	0.030	1.25	0.0079	0.0030	0.005	-	0.10
14	0.15	0.23	0.80	0.012	0.002	1.23	0.11	0.040	0.55	0.0063	0.0025	-	0.01	-
15	0.06	0.35	0.85	0.012	0.002	2.25	0.05	0.010	1.00	0.0053	0.0005	-	-	-
16	0.09	0.28	0.50	0.011	0.002	1.40	0.08	0.030	1.06	0.0047	0.0008	-	-	-

表 4 （续表 3）

钢	化学组成（质量%） 其余：Fe 及杂质											
	Cu	Co	W	Al	Ca	Mg	Nd	fn1	fn2	fn3	fn4	fn5
1	0.05	-	-	0.0045	-	-	-	0.119	0.144	-0.0034	0.321	2.522
2	-	-	-	0.0037	-	-	-	0.041	0.447	-0.0041	0.144	1.479
3	-	-	-	0.0027	-	-	-	0.021	0.225	0.0016	0.043	2.064
4	-	-	-	0.0005	-	0.0010	-	0.035	1.692	0.0025	0.066	1.528
5	-	-	0.01	0.0013	-	-	-	0.065	0.152	0.0015	-0.026	-
6	-	0.01	-	0.0021	-	-	-	0.269	0.154	0.0022	-0.467	-
7	-	-	-	0.0004	-	-	-	-0.113	0.685	0.0007	0.240	1.564
8	-	-	-	0.0066	-	-	-	0.109	1.300	-0.0005	-0.096	-
9	-	-	-	0.0026	-	-	-	0.228	0.315	-0.0008	-1.010	-
10	-	-	-	0.0024	-	-	-	-0.016	0.159	0.2993	-0.480	-
11	-	-	5.30	0.0027	-	-	-	-0.009	1.643	-0.0012	0	-
12	-	-	1.30	0.0016	0.0010	-	-	0.011	0.591	0.0014	0.566	0.284
13	-	-	0.15	0.0035	-	-	-	0.021	0.597	0.0004	0.839	0.106
14	-	0.10	-	0.0022	0.0020	-	-	0.117	0.626	0.0004	0.066	1.640
15	-	-	0.75	0.0025	-	-	-	-0.023	0.948	-0.0013	0.271	1.109
16	-	-	0.50	0.0021	-	-	-	0.011	0.583	-0.0008	0.120	1.389

$fn1 = C - 0.06 \times (Mo + 0.5W)$ 、$fn2 = Mn + 0.69 \times \log (Mo + 0.5W + 0.01)$

$fn3 = B - (N/3)$ 、$fn4 = (Cr/7) - V$、$fn5 = \log \{(Cr/7) - V\} \times \log (Nb + 2Ti + 0.001)$

fn5 栏中的“—”表示偏离对数的“真数>0”的基本法则。

然后，对所得的各板材进行按有 5 所示的条件的正火和回火的热处理。另外，回火条件用回火参数 P_{LM} 的值表示。回火后的冷却除钢 K 及钢 8 以外为空气冷却，对于钢 K 及钢 8 为水冷却。

表 5

钢	正火温度 (℃)	回火参数 P_{LM}	材料的组织
A	930	20300	B
B	1050	20900	B
C	930	19900	B
D	930	20300	B+F
E	920	20500	B
F	920	20300	B
G	950	21000	B+F
H	1100	20900	B
I	1050	20900	B
J	1050	20900	B
K	950	20500	B
L	950	20500	B
M	950	20500	B
N	1050	20500	B
O	1050	20500	B
P	1050	20900	B
Q	950	20500	B+F
R	1050	20500	B+F
S	950	20500	B+F
T	1050	20900	B+F
U	950	20500	B
V	920	19900	B+F
*1	920	20300	B+F
*2	920	20300	B+F
*3	1050	20300	B
*4	930	20300	B
*5	950	19900	B+F
*6	950	19900	B+F
*7	930	20300	B+F
*8	1050	19900	M
*9	950	20500	M+F
*10	950	20500	F
*11	950	20500	B+F
12	1050	21050	B
13	1050	21050	B
*14	950	21050	B
*15	960	18700	B+F
16	960	18700	B+F

$P_{LM}=(T+273)\times(\log t+20)$

式中，T为回火温度（℃）、t为回火时间（小时）

材料的组织栏的B为贝氏体、F为铁氧体、M为马氏体。

*记号表示偏离本发明的规定以外。

从上述热处理后的各板材中选取试料，并对该试料进行电解研磨处理成薄膜试料，通过透射电子显微镜（加速电压 200KV）进行观察，测定晶粒内析出物的大小、存在密度及形状。另外，组织观察面为板材的“纵方向的纵截面”（所谓“L 截面”）。这里，在进行热轧制加工制作的板材时，轧制方向指板材的纵方向，在直接对钢锭进行机械加工制作的板材时，把钢锭的铸入方向作为板材的纵方向。

平均直径为 30nm 以下的析出物的存在密度用放大倍数 40000 倍进行 5 视野的照相摄影，并把由照片所得的二维信息按（6）式换算成三维信息。

整合析出物用透射电子显微镜的双束近似观察法通过有无对比整合应变进行判定。另外，析出物的平均直径与粒子密度在母相的{001}面垂直射入电子束进行测定。由观察的结果任何一种都为正圆的圆板状可确认“长径＝短径”。

晶界析出物中的 V 量通过由透射电子显微镜所观察的析出物的 EDX 分析进行测定。

在高温强度试验中，制作直径 6mm，平行部分的长度 30mm 的试验片，用常规方法进行 500℃及 550℃的拉伸试验，测定拉伸强度。

在蠕变试验中，制作直径 6mm，平行部分的长度 30mm 的试验片，在 500℃及 550℃进行最长 10000 小时的试验，求出内插 500℃×8000 小时的蠕变平均断裂强度。

另外，通过按对应各种温度的 100 小时的断裂强度的 10000 小时断裂强度的比进行整理，定量化长时间蠕变的强度降低比例，评价蠕变强度的稳定性。

在摆锤式冲击试验中，用 JIS Z 2202 中所述的宽 10mm、厚 10mm、长 55mm 的摆锤式 2mmV 切口试验片，求出延展性－脆性转变温度（℃）。

把上述各试验的结果列于表 6、表 7。

表　6

钢	平均直径30nm以下的粒内析出物的存在密度（个／μm^3）	平均直径30nm以下的粒内连贯析出物的存在密度（个／μm^3）	晶界析出物		高温拉伸强度（MPa）		500℃×8000h平均蠕变强度（MPa）	10000h／100h蠕变强度比		摆锤式转变温度（℃）
			短径/长径	金属元素中的V量（质量%）	500℃	550℃		500℃	550℃	
A	39	39	0.80	2.5	485	415	295	0.71	0.63	-43
B	53	53	0.80	2.8	502	438	305	0.75	0.66	-42
C	30	30	0.70	2.2	471	403	288	0.65	0.53	-25
D	12	12	0.70	3.0	435	375	265	0.71	0.58	-5
E	44	44	0.70	2.8	471	412	299	0.72	0.62	-24
F	33	33	0.60	2.3	479	420	290	0.67	0.59	-29
G	14	14	0.60	2.3	422	365	268	0.63	0.51	-15
H	50	50	0.70	2.6	520	443	303	0.67	0.52	-39
I	35	35	0.70	2.8	496	423	292	0.71	0.56	-41
J	20	20	0.70	2.7	480	412	285	0.64	0.52	-25
K	28	28	0.70	3.1	468	393	286	0.72	0.61	-13
L	35	35	0.80	3.5	470	400	290	0.65	0.52	-12
M	19	19	0.80	2.8	472	398	275	0.68	0.51	-15
N	21	21	0.55	3.5	465	389	277	0.63	0.53	-20
O	43	43	0.60	2.8	512	435	298	0.76	0.68	-48
P	45	45	0.65	2.5	479	418	300	0.60	0.51	-15
Q	15	7	0.70	2.7	418	368	250	0.61	0.53	-8
R	12	8	0.65	3.0	435	427	255	0.65	0.55	-7
S	17	7	0.35	2.2	435	377	253	0.58	0.51	-6
T	25	20	0.55	2.4	445	380	277	0.72	0.55	-10
U	18	10	0.60	1.5	428	370	260	0.70	0.53	-8
V	14	10	0.35	2.3	425	367	250	0.66	0.52	-9

表 7

钢	平均直径30nm以下的粒内析出物的存在密度（个／μm³）	平均直径30nm以下的粒内连贯析出物的存在密度（个／μm³）	晶界析出物 物 短径/长径	晶界析出物 物 金属元素中的V量（质量%）	高温拉伸强度（MPa） 500℃	高温拉伸强度（MPa） 550℃	500℃×8000h平均蠕变强度（MPa）	10000h／100h蠕变强度比 500℃	10000h／100h蠕变强度比 550℃	摆锤式转变温度（℃）
*1	* —	—	0.2	—	367	267	219	0.48	0.38	20
*2	* —	—	0.15	—	381	285	225	0.51	0.43	5
*3	2	0.5	0.2	0.8	395	305	235	0.53	0.41	13
*4	23	2	0.1	0.05	465	398	240	0.68	0.46	-2
*5	* 0.5	—	0.4	1.0	322	189	211	0.52	0.42	18
*6	2	2	0.2	3.5	500	356	237	0.65	0.41	15
*7	15	2	0.3	0.1	348	246	236	0.58	0.45	16
*8	30	0.05	0.25	0.8	487	260	208	0.51	0.39	0
*9	* 0.5	0.5	0.15	—	535	452	221	0.35	0.28	35
*10	2	—	0.1	—	420	388	234	0.41	0.28	41
*11	* —	—	0.3	4.0	508	424	227	0.39	0.25	10
12	* 0.1	—	0.25	—	486	393	231	0.43	0.31	25
13	* 0.2	—	0.3	—	473	403	228	0.42	0.28	12
*14	12	0.1	0.4	—	475	383	213	0.45	0.34	18
*15	* 0.5	—	0.15	—	471	401	229	0.37	0.25	25
16	* 0.5	—	0.1	—	482	413	225	0.39	0.26	15

析出物存在密度栏的“—”表示不存在规定大小的析出物。
金属元素中的V栏中“—”表示检测不出V。
*记号表示偏离本发明的规定条件以外。

由表 6、表 7 可知，在成分满足在本发明所规定的条件，同时作为晶粒内析出物的平均直径为 30nm 以下的析出物的存在密度满足在本发明所规定的条件的钢 A－V 的情况中，具有良好的高温强度和蠕变特性，并且韧性也良好。在上述钢中，晶界的析出物满足本发明的规定的钢 A－R 以及钢 T 的情况的特性更加良好，另外，也可看到成分满足在本发明所规定的所述（3）－（5）式，并且材料的组织为贝氏体单相组织的钢 A－C、钢 E、钢 F、钢 H－P 时的特性更加良好。

相反，在任何一种成分偏离本发明所规定的条件以外的钢 1－11、钢 14 及钢 15 的情况中，至少高温强度、蠕变特性及韧性中的一种特性与本发明的钢相比差。

另一方面，即使成分满足在本发明所规定的条件，在作为晶体粒内析出物的平均直径为 30nm 以下的析出物的存在密度偏离本发明所规定的条件以外的钢 12、钢 13、以及钢 16 的情况中，高温强度、蠕变强度与本发明的钢相比也差。

本发明的耐热钢，在 400℃以上的高温，其中例如在 400－600℃程度的温度区域的蠕变强度高，并且即使在上述的温度区域长时间使用也表示稳定的高温强度，而且韧性也优异。因此，可用于锅炉、化学工业、核工业等领域所使用的热交换器或道管用钢管、耐热阀以及焊接所需要的部件材料。并且，由于本发明的耐热钢具有上述的优异的特性，因此，可以用于以往需用高合金元素的高 Cr 钢才能全盘的材料，其经济效果显著。