18% Cr-Fe-C-N 系 4 元 合 金 の 組 織 図*

今井勇之進** 増本 健** 奈賀正明***

Yûnoshin Imai, Tsuyoshi Masumoto and Masaaki Naka: Structural Diagrams of the Quaternary 18% Cr-Fe-C-N System. In the present work, the isothermal structural diagrams of the 18% Cr-Fe-C-N system were examined at various temperatures between 1300°C and 700°C, in the range of compositions up to 0.5% carbon and nitrogen. In consideration of the phase relation, the structural diagrams were also obtained with various cross-sections of 0.1 and 0.2% nitrogen and 0.1, 0.2 and 0.3% carbon. The compound detected in the present work were the Cr_{23}C_6 type carbide and the Cr_2N type nitride, the chemical formulas of which were expressed by $(\text{Fe}_7\text{Cr}_{16})\text{C}_6$ and $(\text{Cr}_{1.95}\text{Fe}_{0.05})\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7}$, respectively.

(Received March 26, 1966)

I. 緒 言

Fe-Cr を含む合金はフェライト系不銹鋼, 耐熱鋼などとして広く使用されており, その組織も Fe-Cr 系および Fe-Cr-C 系の状態図の研究により明らかにされている. 一方

** 東北大学金属材料研究所 (Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学大学院学生 (Student of Graduate School, Tohoku University, Sendai)

* 1965 年 10 月本会福岡大会に発表

オーステナイト相を安定化し、高温強さを高めるなどの有益な作用を有する N を含む Fe-Cr-N 系の組織図に関しては最近著者らの研究により明らかにされた⁽¹⁾⁽²⁾。本研究はさらに実用的観点から C と N が共存する Fe-Cr-C-N 系 4 元合金の組織図を調べた結果である。

Fe-Cr-C-N 系合金の組織図に関する研究は極めて少なく、Tisinai ら⁽³⁾ の報告があるに過ぎない。彼らは 0~1% C, 0~1% N, 21~33% Cr 範囲の 1200°C における概略の組織図を構成し、適量の C と N を加えればオーステナイト単相組織となり、この C+N 量は Cr 量の増加とともに増し、徐冷すると α +炭化物+窒化物の混合組織になることを述べている。その他 Fe-Cr-C-N 系合金の恒温変態における組織の研究⁽⁴⁾⁽⁵⁾があるが極く部分的組成のものである。したがって現在この系の組織図や相関係についてはほとんど判っていない。そこで本報ではまず一般に多く使用される 18% Cr を含む Fe-Cr-C-N 系 4 元合金の組織図を調べた。

II. 試料および実験方法

本実験に使用した合金は Cr 量を約 18% 一定とし、C および N 量を 0~約 0.5% に変化させた 66 種で、電解 Fe、電解 Cr、高 C-Fe 合金(約 5% C)、高 N-Cr-Fe 合金(約 6% N)を用いて大気中高周波溶解により作製した。これら試料の化学成分値を Table 1 に示すが、その他 Si および Mn 量が約 0.2% 含有する。溶解後 40×40 mm 角に casting し、熱間鍛造圧延により 8 mm 直径の棒に鍛伸し、その表面を約 1 mm 切削して 6 mm 直径として実験試料とした。熱処理はすべて試片の形状に合せた石英管中に真空封入して行ない、極力脱窒、脱炭を防いだ。真空封入した試料は 1300°C で 1 hr 均一加熱した後、所定の温度まで毎時 100°C の割合で徐冷し、所定温度で十分に保持した後水冷した。なお保持時間は 1300°C で 1 hr, 1100°C で 2 hr, 1000°C で 4 hr, 900°C で 10 hr, 800°C で 20 hr, 700°C で 100 hr 以上である。

上記の熱処理をほどこした組織の判定は主に光学顕微鏡観察、抽出残渣物の X 線回折、化学分析により行ない、また参考のために焼入後の常温の硬さをビッカース硬度計により測定した。化合物の抽出にはヨード・メタノール法を採用したが、炭化物および窒化物ともにほぼ完全に採取し得た。

III. 実験結果および考察

1. 等温断面組織図

- (1) 今井, 増本, 前田: 本誌, **29**(1965), 860.
- (2) 今井, 増本, 前田: 本誌, **29**(1965), 866.
- (3) G. F. Tisinai, J. K. Stanley and C. H. Samans: Trans. ASM, **48**(1956), 356.
- (4) A. E. Nehrenberg and P. Lillys: Trans. ASM, **46**(1954), 1176.
- (5) R. Castro and R. Tricot: Met. Treat., **31**(1964), 469.

Bungard ら⁽⁶⁾により得られた 18% Cr における Fe-Cr-C 系断面状態図, および著者ら⁽²⁾が得た 18% Cr における

Table 1 Chemical composition of specimens.

No.	Element (wt%)			No.	Element (wt%)		
	N	C	Cr		N	C	Cr
1	0.010	0.019	17.81	34	0.23	0.34	17.92
2	0.012	0.101	18.05	35	0.24	0.010	18.20
3	0.014	0.054	17.12	36	0.25	0.26	17.64
4	0.045	0.022	17.92	37	0.25	0.27	18.05
5	0.05	0.011	18.19	38	0.26	0.016	18.29
6	0.056	0.018	18.02	39	0.26	0.13	17.63
7	0.06	0.05	17.53	40	0.26	0.19	18.42
8	0.06	0.05	18.15	41	0.26	0.24	17.79
9	0.06	0.27	18.46	42	0.26	0.28	17.95
10	0.064	0.33	17.73	43	0.27	0.28	17.62
11	0.068	0.056	17.46	44	0.27	0.29	18.11
12	0.070	0.17	17.64	45	0.28	0.028	17.29
13	0.07	0.24	17.74	46	0.28	0.078	17.38
14	0.07	0.40	17.86	47	0.28	0.25	17.56
15	0.077	0.12	17.73	48	0.28	0.32	17.58
16	0.08	0.013	18.54	49	0.29	0.027	17.79
17	0.08	0.25	17.82	50	0.29	0.17	17.27
18	0.09	0.31	18.14	51	0.30	0.013	18.56
19	0.10	0.076	17.82	52	0.30	0.07	17.73
20	0.11	0.013	17.78	53	0.30	0.08	17.91
21	0.12	0.19	17.55	54	0.30	0.24	17.73
22	0.13	0.29	17.81	55	0.31	0.13	17.55
23	0.14	0.28	18.39	56	0.32	0.05	17.39
24	0.14	0.34	18.08	57	0.32	0.17	17.69
25	0.14	0.34	17.73	58	0.33	0.07	18.08
26	0.16	0.25	17.98	59	0.33	0.26	17.48
27	0.17	0.11	17.94	60	0.33	0.31	17.61
28	0.17	0.30	17.47	61	0.34	0.04	17.55
29	0.18	0.093	17.94	62	0.35	0.21	17.81
30	0.20	0.034	17.73	63	0.35	0.23	17.89
31	0.20	0.40	17.71	64	0.37	0.011	17.57
32	0.21	0.36	17.81	65	0.37	0.18	17.51
33	0.23	0.20	17.72	66	0.56	0.006	18.76

Fe-Cr-N 系断面状態図および本実験の結果から、1300°C~700°C における 18% Cr の Fe-Cr-C-N 系の等温断面組織図を求めた。Fig. 1~Fig. 7 は 1300°, 1200°, 1100°, 1000°, 900°, 800°, 700°C における各断面組織図を示す。なお図中の太線は相境界を、細線は常温硬さの等価曲線を、記号上

Fig.1 Isothermal structural diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 1300°C.

の数字は δ -フェライト量(%)を示している。1300°C から 1100°C 間で平衡する相は本実験に使用した試料の範囲内

では α および γ で、炭化物や窒化物は存在しない。Fig.1~Fig.3 から判るように C と N のオーステナイト形成能は

出を阻止し得ない相で、この点に関しては前報⁽¹⁾に示してある。1000°C では Fig.4 に見られるごとく高 C 側に $Cr_{23}C_6$

Fig.2 Isothermal structural diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 1200°C.

Fig.5 Isothermal structural diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 900°C.

Fig.3 Isothermal structural diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 1100°C.

Fig.6 Isothermal structural diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 800°C.

Fig.4 Isothermal structural diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 1000°C.

Fig.7 Isothermal structural diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 700°C.

ば等価で、しかもその作用は加算的であり、18% Cr においてオーステナイト単相を得るための限界量は約 0.4 (C+N)% である。なお図中に示す (Cr_2N) は水冷によっても析

炭化物が存在し、 $\alpha+\gamma+Cr_{23}C_6$ と $\gamma+Cr_{23}C_6$ 領域が現われる。Photo. 1 にこれら領域における代表的組織を示す。(a) はマルテンサイト地の結晶粒界に $Cr_{23}C_6$ 炭化物が析出

(a) $M + Cr_{23}C_6$ (b) $\alpha + \gamma + Cr_{23}C_6$ (c) $\alpha + Cr_{23}C_6$

	C	N	Cr%	
(a)	0.40	0.07	17.86	($\times 120$)
(b)	0.27	0.06	18.46	
(c)	0.27	0.06	18.46%	($\times 480$)

(Etched electrolytically in 10% chromic acid)

Photo.1 Microstructures of 18% Cr-Fe-C-N alloys quenched from 1000°C.

(a) $M(\gamma) + Cr_2N + Cr_{23}C_6$ (b) $\alpha + M + Cr_2N + Cr_{23}C_6$ (c) $\alpha + M + Cr_2N$

	C	N	Cr	
(a)	0.31	0.33	17.61	
(b)	0.24	0.30	17.73	
(c)	0.04	0.34	17.55%	($\times 120$)

(Etched electrolytically in 10% chromic acid)

Photo.2 Microstructures of 18% Cr-Fe-C-N alloys quenched from 900°C.

している組織を、(b) は α の他に層状組織およびその周辺に少量の γ の存在する組織を示している。(c) にはこの層状組織の拡大写真を示した。これは X 線回折の結果から α と Cr_{23}C_6 の共析組織である。Fig. 5 に示す 900°C では Cr_{23}C_6 の存在する領域が N 側に拡がるとともに、N 側に Cr_2N 窒化物の存在する領域 ($\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$ および $\gamma + \text{Cr}_2\text{N}$) が現われる。この炭化物と窒化物の析出する両領域はほぼ中央で交叉して、両化合物の存在する領域、 $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ および $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ を形成する。Photo. 2 は 900°C における組織の一例を示す。(a) はマルテンサイト地の粒界に見られる Cr_{23}C_6 の外に塊状の Cr_2N が析出している $\gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 3 相共存組織を、(b) はマルテンサイト地の他に $\alpha + \text{Cr}_2\text{N} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の 3 元共析と考えられる層状組織を含む $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の 4 相共存組織を、(c) はマルテンサイト地と少量の Cr_2N を含む α とから成る $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$ 3 相共存組織を示す。Fig. 6 の 800°C では 900°C より γ の存在する範囲はさらに高 C、高 N 側に移動し、低 Cr 側には $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ 、 $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ の各領域が拡がっている。一方 $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ 4 相領域は $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ 3 相領域の上部に拡がる。Photo. 3 は 800°C における組織の一例を示したものである。(a) は $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の 4 相共存組織で、大部分の γ は $\alpha + \text{Cr}_2\text{N} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ からなる層状組織に変態している。(b) は γ が完全に $\alpha + \text{Cr}_2\text{N} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ に分解し終った組織を、(c) は

γ が $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ に分解し終った組織を示す。さらに温度が低下すると γ の変態が進行して、 700°C では Fig. 7 に見られるごとく γ 相は存在せず、すべて α と化合物の共存組織となる。この図において注目すべきことは $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ の範囲が $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の範囲にくらべて広いことである。この境界は Fe-Cr-C-N 4 元系状態図における $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ 領域と 18% Cr 断面との交線に相当するから、この境界の延長は Cr_{23}C_6 あるいは Cr_2N の組成に達するとは限らない。しかし Cr_{23}C_6 への N の固溶量が極めて少なく、 Cr_2N への C の固溶量が大いことを暗示している。そこで化合物として Cr_{23}C_6 または Cr_2N のみが単独に存在する $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ および $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$ の各 3 相平衡領域の試料からそれらを抽出して化学分析を行なった。Table 2 はその分析結果を示す。この結果から Cr_{23}C_6 中の C 量は 5.61% で計算 C 量の 5.68% にほぼ近く、N の固溶量はほとんどないが、Fe が約 28% も固溶し得ること。一方 Cr_2N には C が約 2.4% も固溶するが、Fe は 2.3% とわずかであることが判る。この両者の化学式を示せば $(\text{Fe}_{7.16}\text{C}_{16})\text{C}_6$ および $(\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{1.95})\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ となる。したがって Fig. 7 における $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 領域が $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ 領域にくらべて狭いことが予測し得る。なおこれら炭化物および窒化物の化学組成、格子常数などの性状については後報する予定である。

2. 反 応 面 の 考 察

4 元系状態図において 2, 3, 4 および 5 相平衡はそれぞれ

	C	N	Cr
(a)	0.29	0.27	18.11
(b)	0.11	0.17	17.94
(c)	0.07	0.30	17.91% ($\times 480$)

(Etched electrolytically in 10% chromic acid)

Photo. 3 Microstructures of 18% Cr-Fe-C-N alloys quenched from 800°C .

空間, 面, 曲線および点で表示されるが, 温度が一定であれば 4 元系で示される 4 面体中に 1 相平衡は 3 次元空間に

して三角形となり, また 800°C では C'D'E'F' の 4 面体の D'E'F' 面を通して切断して四角形となる。

Table 2 Chemical compositions of extracted residues.

No. of alloy	Heat-treatment	Element (wt%)					X-ray analysis
		C	N	Cr	Fe	Total	
17	1300°C × 1 hr → slow cool → 900°C × 100 hrs	2.39	7.76	87.02	2.30	99.47	Cr ₂ N type
46	"	5.61	0.05	64.18	28.07	97.91	Cr ₂₃ C ₆ type

よつて, 2 相平衡は 2 次元面によつて, 3 相平衡は 1 次元曲線によつて, また 4 相平衡は無次元点によつて表示し得る。Fig. 1~Fig. 7 の等温断面組織図は Fe-Cr-C-N の 4 面体の各温度における平衡状態図を 18% Cr で切断した断面を示しているから, この 18% Cr 断面図の温度変化および

つぎに 18% Cr における Fe-Cr-C-N 系 4 元合金の相関係等を等温断面から考える。この場合 Cr 量が一定なため 3 元系のごとく考えることができる。Fig. 9 は 18% Cr-Fe-C 系, 18% Cr-Fe-N 系の状態図と 18% Cr-Fe-C-N 系の各領域の温度変化を底面へ透視した図を示す。18% Cr-Fe-

Fig. 8 Schematic diagrams shown relation between the tetrahedron of four phases (α , γ , Cr_{23}C_6 and Cr_2N) and the section plane of 18% Cr in the quaternary Fe-Cr-C-N system.

Fe-Cr-N, Fe-Cr-C 3 元系の等温断面図から相の反応を考察した。

Fig. 5 および Fig. 6 における $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ の 4 相領域は一定温度における 4 元系状態図では各相の組成を頂点とする 4 面体として表示され, この 4 面体と 18% Cr 断面との交線が 4 相領域となる。また, 4 元系状態図中に生成する 4 相の 4 面体は温度変化とともに変化するために 18% Cr 断面による切口が異なることになる。Fig. 5 および Fig. 6 の 4 相領域の変化を定性的に説明すると Fig. 8 のごとくなる。すなわち Table 2 の結果から窒化物 Cr_2N の組成は $(\text{Cr}_{1.95}\text{Fe}_{0.05})\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7}$, 炭化物 Cr_{23}C_6 の組成は $(\text{Fe}_6\text{Cr}_{16})\text{C}_6$ であり, また Fe-Cr-N⁽²⁾ 系および Fe-Cr-C 系⁽⁶⁾ の状態図から α および γ の組成は温度の降下とともに低 Cr 側に移動することが推測される。すなわち 900°C では 4 面体 CDEF と 18% Cr 断面とは C(γ) の頂点付近を切断

Fig. 9 Schematic structural diagram of 18% Cr-Fe-C-N system.

(6) K. Bungardt, E. Kunze and E. Horn: Arch. Eisenhütt., 29(1958), 193.

Fig. 10

Fig. 13

Fig. 11

Fig. 14

Fig. 12

Fig. 10 Section diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 0.1% N.

Fig. 11 Section diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 0.2% N.

Fig. 12 Section diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 0.1% C.

Fig. 13 Section diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 0.2% C.

Fig. 14 Section diagram of 18% Cr-Fe-C-N system at 0.3% C.

C 系の $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 領域では $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の共析反応が⁽⁶⁾, 18% Cr-Fe-N 系の $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$ 領域では $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ の共析反応⁽²⁾ が始るが、この二つの共析反応は 18% Cr-Fe-C-N 系では温度の降下とともに各々 $a \rightarrow c$, $b \rightarrow c$ へと移行して C 点 (約 920°C) に達する。一方高 C, 高 N 側に $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ の領域が存在し、 $\gamma \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ の共析反応が始ると推定されるからこの三つの共析反応が C 点にて $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ の 3 元共析反応を起すと考えられる。この 4 相範囲は Fig. 8 に示す CDEF の 4 面体と 18% Cr 断

面との切口の温度変化に対応するから、Fig.9におけるcを頂点とするcdefの4面体によりおよそ表わされる。すなわちあたかもc点の γ がd(α), e(Cr_2N), f(Cr_{23}C_6)に分解する4相範囲の存在を推定し得る。なおc点は約920°C, d点は約850°Cに存在すると考えられる。

3. 各組成における断面組織図

以上の等温断面図および反応面の考察の結果を基にして0.1%N, 0.2%N, 0.1%C, 0.2%C, 0.3%Cにおける18%Cr-Fe-C-N系の断面組織図を構成するとFig.10~Fig.14のごとくなる。

IV. 結 論

18%Cr-Fe-C-N系4元合金の組織図を0~0.5%のCおよびN量の組成範囲内で調べ、1300~700°C間の等温断面図および0.1, 0.2%Nと0.1, 0.2, 0.3%Cにおける

断面図を構成した。その結果を要約するとつぎのごとし。

(1) 本実験の組成範囲では1100°C以上で平衡する相は α , γ であり、CおよびNのオーステナイト形成能はほぼ等価である。18%Crにおいて γ 単相を得るための(C+N)量は約0.4%である。

(2) 1100°C以下では Cr_{23}C_6 および Cr_2N が析出し、 $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, $\gamma + \text{Cr}_2\text{N}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, $\alpha + \text{Cr}_2\text{N} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ の各領域が現われる。 $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 相領域は3元共析反応 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{N} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ により生ずると考えられる。

(3) Cr_{23}C_6 型炭化物は $(\text{Fe}_7\text{Cr}_{16})\text{C}_6$ であり、 Cr_2N 型窒化物は $(\text{Cr}_{1.95}\text{Fe}_{0.05})\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ の組成で示される。

なお、最後に当り本研究が八幡製鉄株式会社の委託研究費の御援助により行なわれたものであることを記して感謝の意を表する。