7% Cr-Fe-C-N 系 4 元合金の組織図および固相反応*

増 本 健** 今井勇之進** 奈 賀 正 明***

Tsuyoshi Masumoto, Yûnoshin Imai and Masaaki Naka : Structural Diagrams and Solid Phase Reactions of the Quaternary 7% Cr-Fe-C-N System. The isothermal diagrams of the 7% Cr-Fe-C-N system were examined at various temperatures between 1300° and 700°C in the range of compositions up to 0.34% carbon and 0.25% nitrogen. In consideration of the phase relationship, the phase reaction of the 7% Cr-Fe-C-N system was made clear and the sectional diagrams were constructed at fixed contents of 0.05, 0.1 and 0.2% nitrogen. In the Fe-Cr-C-N system, it was assumed that two quaternary peritecto-eutectoid reactions ($\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightleftharpoons \alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ and $\gamma + \text{Cr}_2\text{N} \rightleftharpoons \alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CrN}$) exist at about 780° and 770°C, respectively.

(Received January 10, 1969)

** 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 (Graduate School, Tohoku University, Sendai)

* 1968 年 4 月本会東京大会に発表

I. 緒 言

Fe-Cr 系合金の組織に対する炭素および窒素のおおの単独の作用はすでに明らかになっている⁽¹⁾⁽²⁾。しかし実際に使用されているクロム鋼には炭素以外に窒素も含まれているのでこの両者の共同作用を知る必要がある。従来、この Fe-Cr-C-N 4 元系合金の組織に関する研究は 1200°C における 21~23% Cr, 0~1% C, 0~1% N 範囲の概略の α および γ 境界を求めた Tisinai ら⁽³⁾ の報告があるに過ぎず、この系の固相反応、組織図は全く明らかでない。

この観点から著者らは各一定 Cr 量における Fe-Cr-C-N 4 元系合金の相反応を調べた後、Fe-Cr-C-N 系の状態図を明らかにすることにした。すでに 18%⁽⁴⁾ および 12% Cr⁽⁵⁾ 系の結果を報告したが、本報ではさらに 7% Cr-Fe-C-N 系 4 元合金の組織図および固相反応を報告する。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

試料は電解 Fe, 電解 Cr, 高 C-Fe 合金 (約 5% C), 高 N-Cr-Fe 合金 (約 6% N) を用い、アルゴン気流中高周波溶解により作製したもので、Cr 量を 7% 一定とし、C 量を 0~0.34%, N 量を 0~0.25% の範囲に変化させた 31 種類である。これら試料の化学成分値を Table 1 に示す。なおこの他に脱酸剤として添加した Si および Mn を約 0.1% 含有している。

実験の方法は前報⁽⁴⁾と同様であり、熱処理は極力脱炭、脱窒を防ぐために試料を形状に合わせた石英管中に真空封入して行なった。組織の判定は光学顕微鏡観察、抽出残渣の X 線回折および化学分析によった。抽出には、ヨード・メタノール法および塩酸アルコール法の両者を併用した。

Table 1 Chemical analyses of specimens

No.	wt%			No.	wt%		
	C	N	Cr		C	N	Cr
1	0.012	0.04	6.86	17	0.12	0.14	7.32
2	0.010	0.08	7.30	18	0.13	0.14	7.27
3	0.010	0.11	7.34	19	0.14	0.055	7.41
4	0.010	0.13	7.34	20	0.14	0.087	7.67
5	0.009	0.18	6.77	21	0.14	0.11	7.15
6	0.009	0.25	7.51	22	0.15	0.12	7.32
7	0.023	0.15	7.85	23	0.20	0.010	7.75
8	0.036	0.15	7.07	24	0.22	0.015	7.75
9	0.050	0.011	7.55	25	0.22	0.042	7.50
10	0.054	0.055	7.41	26	0.24	0.11	6.98
11	0.080	0.011	7.55	27	0.24	0.13	7.10
12	0.082	0.066	7.50	28	0.29	0.10	7.15
13	0.053	0.11	7.41	29	0.31	0.063	7.55
14	0.062	0.11	7.94	30	0.33	0.12	7.23
15	0.075	0.14	7.10	31	0.34	0.082	7.15
16	0.11	0.11	7.13				

- (1) K. Bungardt, E. Kunze and E. Horn: Arch. Eisenhütt., **29** (1958), 193.
- (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) 今井, 増本, 奈賀: 本誌, **30** (1966), 747.

III. 実 験 結 果 お よ び 考 察

1. 等 温 断 面 組 織 図

7% Cr における Fe-Cr-C 系切断状態図として Bungardt ら⁽¹⁾の結果を、また 7% Cr における Fe-Cr-N 系切断状態図として著者らの結果⁽²⁾ および本実験の結果をもとにして、1300~700°C 間における 7% Cr-Fe-C-N 系の等温断面図を求めた。なお各等温断面図は 1300°C × 1 hr 加熱後 100°C/hr の速度で冷却し、所定温度で長時間 (1200°C で 1 hr から 700°C で約 200 hr まで) 保持後水冷した試料について求めたものである。Fig. 1~Fig. 7 は 900°, 875°, 850°, 825°, 800°, 775°, 700°C における各断面組織図を示す。

本研究の組成範囲では 1300~925°C 間で γ 単相領域のみであるが、900°C では Fig. 1 のように高 C 側に $\gamma + Cr_7C_3$ の領域が現われる。Fig. 2 の 875°C では $\gamma + Cr_7C_3$ 領域が低 C 側に拡がるとともに新たに $\gamma + Cr_{23}C_6$ 領域が現われる。また一方高 N 側に $\gamma + CrN$ 領域の存在が認められる。この温度では $\gamma + Cr_{23}C_6 + Cr_7C_3$ および $\gamma + Cr_7C_3 + CrN$ の二つの

Fig. 1 Isothermal structural diagram of 7% Cr-Fe-C-N system at 900°C

Fig. 2 Isothermal structural diagram of 7% Cr-Fe-C-N system at 875°C

- (5) 今井, 増本, 奈賀: 本誌, **31** (1967), 1399.

2. 相 反 応 の 考 察

前報の 18% Cr 系⁽⁴⁾ および 12% Cr 系⁽⁵⁾ の相反応および本研究の 7% Cr 系の等温断面図から、7% Cr-Fe-C-N 系 4 元合金の固相反応を考察する。

前報⁽⁴⁾⁽⁵⁾において確認された 4 相領域は高温での $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$, $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3$ と、低温での $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ の四つであった。この低温での $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ 4 相領域は考察の結果一つの 4 元包共析反応、すなわち $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ により生ずることが明らかにされた。この不変系反応は三つの 4 相領域 $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3$, $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ が反応して二つの 4 相領域 $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ に分解する。

一方本報において確認された 4 相領域は高温で $\gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ が、低温で $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ および $\alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ の計五つの領域である。これら 4 相領域のうちさきに述べた不変系反応すなわち包共析反応に関与するのは $\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ および $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ の二つであるから、残りの三つの 4 相領域は他の反応に関与している可能性がある。ここで低温で確認された $\alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ 4 相領域が如何なる相変化の過程を経て形成されたか考えてみる。一般に 4 相領域を形成するには、その高温側の 3 相領域または 5 相領域を経過する。もし 3 相領域を考えた場合、その 3 相領域は α と 2 種化合物から成るはずである。しかしこれは相関係から当然考えられない。したがって $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ から成る 5 相不変系反応を温度降下にとともに経過したと考えるべきであり、このことは Fig. 6 の相関係から見てもうなずける。つぎにこの 5 相不変系反応を考察する。

一般に 4 元系で考えられる 5 相の 4 元不変系反応は各相を A, B, C, D, E とすればつぎの 4 とおりが考えられる。

- (a) $A \rightarrow B + C + D + E$ 4 元共析反応
- (b) $A + B \rightarrow C + D + E$ 4 元包共析反応
- (c) $A + B + C \rightarrow D + E$ 4 元包共析反応
- (d) $A + B + C + D \rightarrow E$ 4 元包析反応

いま (a) の反応と考えるとき、本系合金では γ が反応系に属するから $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ の反応が生じると考えるべきである。しかし γ がこの共析反応で消滅すると考えると後報するようにさらに低 Cr 系合金に存在が確認されている Fe_3C や Fe_4N 窒化物の γ からの析出を説明できない。また (d) の反応、すなわち 4 元包析反応と考えるとき、4 相間の反応により新しい 1 相が生じる。しかし Fig. 6 からわかるように不変系反応前の高温にすでに反応に関与する 5 相が存在するからこの 4 元包析反応は考え難い。

以上の理由から本系に生ずる反応は (b) または (c) の 4 元

包共析反応と考えられる。この 4 元包共析反応を 4 元系合金の組成をあらわす濃度 4 面体により考えると、一般には反応 (b) は温度降下とともに三つの 4 相領域の 4 面体が一定温度で互いに合わさって 5 相平衡の 6 面体を形成し、さらに反応後二つの 4 相領域 4 面体に分かれる。また反応 (c) はこの逆の過程、すなわち二つの 4 面体が反応を起こした後三つの 4 面体に分かれる。本系合金では γ が反応式の左辺の反応系にあるので、この場合考えられる反応式は全部で 10 とおりである。さきに述べたように本系合金の等温断面図で確認された反応前の 4 相 4 面体は $\gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ の三つであり、反応後の 4 相 4 面体は $\alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ であった。この実験事実に対応する式は上記の (b) であり、 $\gamma + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CrN}$ の反応式である。すなわち $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$, $\gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ の三つの 4 面体が反応後 $\alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CrN}$ の二つの 4 面体を形成する。つぎにこれら反応に関与する五つの 4 面体の生成過程を考察した。Fig. 8 は 12% Cr-Fe-C-N 系合金で存在が確認された $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ の 4 元系包共析反応と上記の $\gamma + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CrN}$ の 4 元系包共析反応との関係を示す。すなわち⑥の $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ 4 面体は①, ②, ③の三つの 4 面体が反応して形成された二つの 4 面体のうちの一つである。また⑧の $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ 4 面体は Fe-Cr-N 系の 790°C に存在する 3 元不変系反応⁽²⁾ ($\gamma + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \alpha + \text{CrN}$) が 4 元系内に広がってきた 4 相領域である。一方⑦の $\gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ 4 面体は Fe-Cr-C-N 系に形成された 4 相領域である。この⑥, ⑦, ⑧の 4 面体は⑨の $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ の 5 相不変系反応後⑩, ⑪の 4 面体に分解する。⑩の $\alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ は完全に γ が消失してそのまま残るが、他の 4 面体⑪の $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CrN}$ はさらに γ を分解しつつ他の反応へ向うものと考えられる。これら二つの不変系反応を Fe, Cr, C, N の濃度 4 面体中で考えると Fig. 9 のごとくなる。5 相平衡の場合には各相の成分も一定である。この不変系に関与する四つの化合物のおよその位置は Cr_{23}C_6 が (5.6% C, 0.05% N, 28% Fe), Cr_7C_3 が (7.0% C, 2.1% N, 26.6% Fe), Cr_2N が (約 2.4% C, 7.8% N, 2.3% Fe), CrN が (約 3% C, 19% N, 約 6% Fe) である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。また α および γ の位置は Fe-Cr-C 系⁽¹⁾ および Fe-Cr-N 系⁽²⁾ の等温断面図における α および γ の位置から考えて α は γ より高 Cr-低 N-低 C 側にあると考えられる。したがって Fig. 8 に示した各 4 面体の温度変化に伴う変化は Fig. 9 のごとく考えられる。また 7% Cr-Fe-C-N 系は図中に示した面で示されるから、温度変化に伴う各等温断面図中の 4 相領域はこの面と各 4 面体との切断面で示される。Fig. 3~Fig. 7 中の 4 相領域の存在は Fig. 9 から説明できる。すなわち高温から冷却するとまず 4 面体⑦が 7% Cr 断面と交差し、つぎに 4 面体③, ①, ②, ⑧と続く。

しかし後者の四つの四面体の温度変化による移動は約 800°~750°C 間の 50°C 間で急速に進行するので等温断面図上には確認されなかつたと考えられる。以上の考察および Fig.1~Fig.7 の等温断面図から 7% Cr-Fe-C-N 系の各領域の温度変化を濃度面に透視した図を Fig.10 に示す。温度降下につれて $\gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ の 3 相領域の γ は $h \rightarrow i$ に移動し、 i で 7% Cr-Fe-N 系中における $\gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ の 3 相領域の γ ($g \rightarrow i$) とともに $\gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ 4 相領域を形成する。図中の i を頂点とする三角錐は Fig.9 中の ⑦ 四面体が 7% Cr 断面と交差してできた 4 相領域の温

Fig.8 Sequence of tie-tetrahedra on cooling through the quaternary peritecto-eutectoid temperature in Fe-Cr-C-N system

度変化により形成された部分である。さらに $\gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ の 3 相領域は $i \rightarrow e$ に移動し、 e において 7% Cr-Fe-C 系における $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3$ の 3 相領域の γ ($f \rightarrow e$) とともに 4 相領域 $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ を形成する。この三角錐は Fig.9 中の 4 面体③に相当する。その後さらに温度降

下とともに $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ 領域は $e \rightarrow c$ に移動する。 c 点では 7% Cr-Fe-N 系の $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$ 領域 ($a \rightarrow c$) および 7% Cr-Fe-C 系の $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 領域 ($b \rightarrow c$) とともに c を頂点とする四面体 $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ が形成される。なお i は約 860°C, e は約 795°C, c は約 790°C と推定される。その後約 780°C で Fig.8 の (I) の 4 元包共析反応が起こる。図中の ABCDE 面は Fig.8 中の 6 面体④の切断面である。この面は 7% Cr-Fe-C 系からの $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3$ 4 相領域からの ABCK および $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ 4 相領域からの AEDK, $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ 4 相領域からの DKC の

Fig.9 Schematic illustration of the tetrahedra formed by $\alpha, \gamma, \text{Cr}_{23}\text{C}_6, \text{Cr}_7\text{C}_3, \text{Cr}_2\text{N}$ and CrN on cooling in Fe-Cr-C-N system

三つにより構成されている。この不変系反応面以下の温度では二つに分解し (ABE および BCDE), そのうち $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ 4 相領域 BCDE はつぎの不変系反応面 (約 770°C で Fig.8 中の 6 面体⑨の切断面である) の FGLJ に移行する。さらに 7% Cr-Fe-N 系からの $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ 4 相領域からの HIJL および $\gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ 4 相領域からの GHL の三つにより不変系反応面 FGHIJ が構成される。その後 $\alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ の FIJ および $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CrN}$ の FGHI に分解した後 FGHI は高 C-高 N 側に移動する。

3. 各組成における断面組織図

これまでの等温断面組織図および相反応の考察をもとにして、0.05% N, 0.1% N, 0.2% N における 7% Cr-Fe-C-N 系の断面組織図を構成すると Fig.11~Fig.13 のごとくなる。0.05% N 断面には 780°C に (I) の不変系反応が、0.1% N 断面には 780°C の (I) および 770°C の (II) の二つの不変系反応が、0.2% N 断面には 770°C の (II) の不変系反応がある。

Fig.10 Projection of phase reaction in 7% Cr-Fe-C-N system on the concentration plane

Fig.11 Sectional diagram of 7% Cr-Fe-C-N system at 0.05% N

IV. 結 論

7% Cr-Fe-C-N 系合金の 1300°~700°C 間の等温断面図を 0~0.34% C, 0~0.25% N 量の組成範囲で調べ、この結果より 7% Cr-Fe-C-N 系合金中の相反応を考察した。

本系には α , γ , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_2N , CrN の 6 相が存在す

Fig.12 Sectional diagram of 7% Cr-Fe-C-N system at 0.1% N

Fig.13 Sectional diagram of 7% Cr-Fe-C-N system at 0.2% N

る。1300°~925°C までは γ 単相であるが、925°C 以下では高 C 側から Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 を含む 2 相, 3 相領域が、875°C 以下では高 N 側から Cr_2N , CrN を含む 2 相, 3 相領域が現われる。本系合金には二つの 4 元包共析反応が存在する。すなわち、約 780°C において $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ ($\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3$, $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$) が、また約 770°C において $\gamma + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CrN}$ ($\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$, $\gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN} \rightarrow \alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN} \rightarrow \alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$, $\alpha + \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CrN}$) の反応が起こる。