

## Fe-Cr-N 系状態図について\*

岡本正三\*\*・内藤武志\*\*\*

## The Phase Diagram of The Fe-Cr-N System.

Masazō OKAMOTO and Takeshi NAITŌ

## Synopsis:

The tentative phase diagram of an Fe-Cr-N system in the composition range of 12 to 60% Cr, N up to about 2% at the partial pressure of nitrogen in air has been constructed by thermal analyses of Fe-Cr-N alloys which contained less nitrogen in the previously reported experimental formula  $[\text{Cr}] = 32.9 \log [\text{N}] + 42.5$ , and X-ray analyses as well as microscopic examinations. Besides molten alloys, Fe-Cr-N alloys were prepared by the nitrogen-absorption at 1250°C and at one atmospheric pressure of pure nitrogen, and their structures have been examined. The denitrogenization of the nitrogen-absorbed alloys during the heating in the vacuum has also been clarified. The results are summarized as follows.

(1) It was presumed from the study of the heterogeneous equilibrium of the Fe-Cr-N system that a peritectic reaction  $L + \delta \rightleftharpoons \gamma$  exists in the Fe-rich melt of the Fe-N system as seen in that of the Fe-C system, and it was also assumed that a eutectic reaction  $L \rightleftharpoons \delta + \text{Cr}_2\text{N}$  exists in the range up to 11.6%N at  $\text{Cr}_2\text{N}$  in the Cr-N system.

(2) The peritectic reaction at the Fe-N alloy-side lowers the temperatures as the Cr content in the melt increases, and the eutectic reaction at the Cr- $\text{Cr}_2\text{N}$  alloy-side also decreases the temperatures as the Fe content in the melt increases. The above two mono-variant reactions meet at the point *s* in Fig. 1, which is found to exist at 16%Cr and 0.9%N and at 1328°C, and a peritecto-eutectic reaction  $L + \delta \rightleftharpoons \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$  is formed, the composition range of the non-variant reaction being in the hatched area formed by the following four points:  $q(\delta)$ ,  $u(\gamma)$ ,  $s(L)$  and  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

(3) It is presumed from x-ray diffraction analyses of alloys quenched immediately after their solidification that  $\text{Cr}_2\text{N}$  does not dissolve Fe, Cr or N; the nitride primarily separated from melts may be shown as the simple form of  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

(4) When Fe-Cr alloy sheets are heated at 1250°C at one atmospheric pressure of nitrogen, the higher the chromium content of the alloys, the more the nitrogen-absorption and the shorter the time for the saturation of the absorbed nitrogen.

(5) When Fe-Cr alloys in the composition range of 12 to 40%Cr are nitrogen-absorbed at 1250°C, austenite is formed irrespective of the concentration of chromium in the alloys, and the phase containing chromium up to 23% decomposes into martensite on quenching and decomposes into  $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$  on slow cooling to room temperature, while the austenite containing above 23% Cr is retained as austenite without being decomposed by water-quenching from high temperatures.

(6) Nitrogen-absorbed Fe-Cr-N alloys are denitrogenized by heating in the vacuum, the degree being less in higher chromium alloys.

(Received 20 May. 1963)

## I. 緒 言

周知のようにステンレス鋼および耐熱鋼の合金元素として Cr 濃度の高いことは必要かくべからざることである。また、これらの鋼で N もまた有用な添加元素である。著者の一人は無炭素あるいは低炭素の高 Cr 鋼における N の作用について一連の研究を行ってきた<sup>1)</sup>が、ここではこれら合金鋼の組織の基礎的問題として Fe-Cr-N

系状態図の検討を試み、一応の結果を得たことについて報告する。

最初 Fe-Cr-N 系合金の状態変化を Cr% の少いところを含めて溶融合金の高温より低温まで追求しよう

\* 昭和38年4月本会講演大会にて発表  
昭和38年5月20日受付

\*\* 東京工業大学, 工博

\*\*\* (株)小松製作所栗津工場

と試みたのであるが、NはCの場合と異なり、周囲のN<sub>2</sub>の分圧に左右せられて合金中に滲窒あるいは脱窒する傾向がある<sup>20-21</sup>。従来のFe-N系状態図<sup>22</sup>にしても、それは温度、圧力および濃度の平衡図における種々の固相の平衡を温度と濃度との面に投射したものであつて、この図はN<sub>2</sub>の分圧を無視して考えることは出きないものである。Fe-Cr-N系異相平衡についても同様であつて、これを一般の合金状態図のごとく圧力の変化が系の平衡状態に対してほとんど影響を与えないとみなすことはできない。すなわち、この合金系は凝縮系としての考へに少しく修正を加えた取あつかいをせねばならない。

ここでは実用上の便宜を考慮して、先の $[\text{Cr}] = 32 \cdot 9 \log[\text{N}] + 42 \cdot 5$ なる実験式<sup>23</sup>を満足する $[\text{N}]$ 以下の組成範囲の合金について大気中のN<sub>2</sub>分圧下で融液より凝固を終るまでの温度範囲における熱分析を詳細に行ない、その結果を組織変化と対応せしめて凝固過程の相変化の概要を明らかにした。ついで普通の溶解と凝固とでは $\delta$ 固溶体の晶出などのために気泡のない固体とすることができないような高窒素の合金を得るために、厚さ0.23mmのFe-Cr合金の圧延板を1気圧の純粋窒素のなかで1250°CでNを吸収せしめ、これにより大気中の高温度でほとんど滲窒も脱窒も起らない安定にしてかつ高窒素のFe-Cr-N合金を作り<sup>24</sup>その組織を調べ $\gamma$ 相の組成範囲とその安定度とを明らかにした。したがつてここに用いた試料の組成範囲はCr 12~60%, N約2%までである。最後に合金化したNの脱窒についても検討した。

## II. 試料と実験方法

原料には電解鉄、電解クロム (Cr 99.26, Si 0.01, C 0.016, P 0.002, S 0.002, Fe 0.09, Cu 0.001, Pb 0.002, Al 0.009, N 0.028, H 0.008) を用い、Nの添加には窒化フェロクロム (C 0.074, Si 0.28, P 0.022, S 0.003, Al 0.19, Cr 60.82, N 1.545) を使用し、溶解はタンマン炉で大気中アルミナ製容器を用いて急速に行なつて、普通の熱分析を行なつた。なおNを添加しない合金でも原料金属と大気からNが少量合金化することを避けることは不可能であるがその程度は最大約0.02%までである。これらの溶解した合金を凝固直後水冷した状態および前述のN吸収処理を施した状態のものについて組織検査とX線回折試験を行なつた。また精密な熱天秤を用いてあらかじめN吸収せしめてあるFe-Cr-N合金を真空中で加熱してその脱窒挙動を調べた。

## III. 結果とその考察

### 1. 三元系を構成する各二元系状態図

Fe-Cr-N三元系を構成するFe-Cr, Cr-N, Fe-Nの各二元系状態図は最近のM. HANSENの集録したものを<sup>25</sup>を参考にし、それを再検討して推定した。Cr-N二元系では状態図として見るべきものがないが、著者の一人と宮川とは先に純Cr粉末を1気圧のN<sub>2</sub>中で窒素吸収せしめその吸収温度の相違によつて生成する窒化物の種類を組織検査とX線回折によつて明らかにした<sup>26</sup>。それによつて1気圧のN<sub>2</sub>と平衡する系合金においてはNの固溶度のほとんどないCrとCr<sub>2</sub>N(11.6 wt% N)との間に共晶型二元系が成立つと推定した。またFe-N系のFe側の融液に関する異相平衡は求めることができなかったが、Fe-Cr-N三元異相平衡の検討よりして、この二元系にはFe-C系にみるように、 $L + \delta \cdot \text{Fe} \rightleftharpoons \gamma \cdot \text{Fe}$ の包晶反応が存在するものとみなした。

### 2. Fe-Cr-N系合金の異相平衡

1気圧のN<sub>2</sub>中で1600°Cの溶鉄に対するNの溶解度はわずかに0.045%程度でありかつ $\delta$ 鉄への溶解度はそれよりもさらに少い<sup>10,21,11</sup>。しかしFe-Cr合金の溶相ならびに固相におけるNの溶解度はFe-N系合金のそれよりも大きくなる<sup>12</sup>。詳細な熱分析と凝固直後水冷した試料の組織検査とから、ここに調べた組成範囲のFe-Cr-N合金の融液から初晶出する相はどれも $\delta$ であつて、 $\gamma$ あるいはCr<sub>2</sub>Nを初晶とするものは見出せないことを知つた。Fig. 1で界域pseより左のところは初晶 $\delta$ 、その右下方は初晶 $\gamma$ 、またその右上方は初晶Cr<sub>2</sub>Nを晶出する。低CrのFe-Cr-N合金では溶融合金中のN%の増加により $\delta$ の初晶出温度を低下するとともに $L + \delta \rightarrow \gamma$ なる一変系包晶反応温度を降下することを見出した。またCr%の低いものは $L + \delta + \gamma$ の反応で凝固を

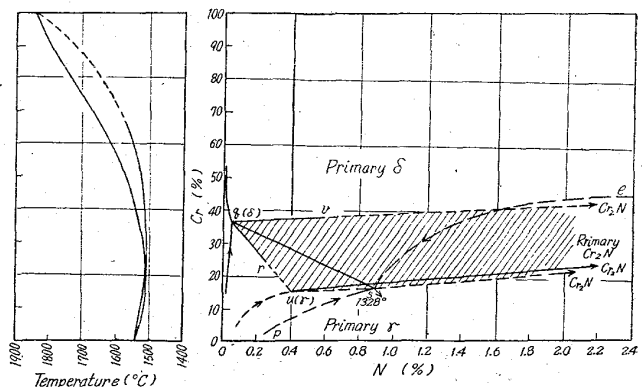


Fig. 1. The tentative diagram of the Fe-Cr-N system.

完了する。  $L + \delta \rightarrow \gamma$  なる一変系包晶反応線は Fig. 1 で ps 線で示されている。一方、Cr-Cr<sub>2</sub>N 系側の合金に Fe が入るときの  $L \rightarrow \delta + \text{Cr}_2\text{N}$  なる一変系共晶反応線 es は Fe% の増加で温度を降下するとみられる。その根拠はつぎに記す四相平衡不変系反応の存在を確めたことによつてゐる。すなわち、ps 線と es 線とは Fig. 1 に見るごとく s 点に会合して、1328°C で  $L_s + \delta_q \rightleftharpoons \gamma_u + \text{Cr}_2\text{N}$  なる包共晶反応を生ずることである。この不変系反応にあづかる各相の組成をみるに、融液 L<sub>s</sub> は 16%Cr, 0.9%N;  $\delta_q$  は 37%Cr, 0.05%N;  $\gamma_u$  は 15%Cr, 0.4%N; また Cr<sub>2</sub>N は 11.6%N である。図中 hatch した部分はこの不変系反応の拡がる組成範囲であつて、 $\delta + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$  の領域と  $\delta + \text{Cr}_2\text{N}$  の領域との境界線 qv を求めるとき、その延長は Cr<sub>2</sub>N の組成によく一致する。大気中で気泡を生じないで固化する合金の N% に限界があることは前に述べた通りで、そのために s 点は直接にこれを求めることはできない。s 点の位置は N% あるいは Cr% を一定にとつた切断図より qs 線の方向を決定し、この線上にあつてかつ  $\delta + \gamma$  と  $\delta + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$  との境界線 qr の延長線上にある u 点と Cr<sub>2</sub>N の組成を示す点とを結ぶ直線よりも Cr% のわずかに低い位置として推定した。さらに X 線解析によつて相の種類の確認を行なつた。主として凝固直後水冷した合金にみる相の X 線回折図は Fig. 2 に例示する通りである。800°C の異相平衡の詳細は不明であるが、Fig. 2 の Cr<sub>20</sub>N<sub>0.2</sub> の回折図より  $\gamma \rightarrow \delta(\alpha) + \text{Cr}_2\text{N}$  の反応の存在することはほぼ明らかである。Cr<sub>2</sub>N で代表される相の固溶範囲を知るために Cr% および N% を異にする三元合金に現われるこの化合物の格子定数をみるに、h. c. p. 構造をもつこの窒化物の格子定数はほぼ一定で  $a = 2.73 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.44 \pm 0.01 \text{ \AA}$  である。今日諸家<sup>(12)</sup>の示すところによれば Cr<sub>2</sub>N の格子定数の数値は研究者により少しく異なるがその数値は単純な Cr<sub>2</sub>N の格子定数  $a = 2.73 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.43 \text{ \AA}$ <sup>(13)</sup> に近似しているところから、溶解度変化があつてもそれは非常にわずかであるとみられる。この事実と qv 線の延長が Cr<sub>2</sub>N の組成上にあることからしてここに現われる Cr<sub>2</sub>N には Fe 原子、Cr 原子、N 原子は實際上固溶せぬ単純な Cr<sub>2</sub>N であるとみなしてよいと考えら

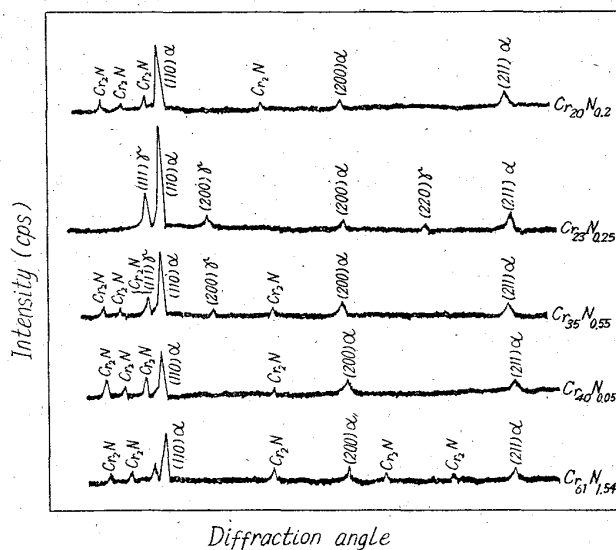


Fig. 2. X-ray diffraction chart of various Fe-Cr-N alloys using Fe-target. Cr<sub>20</sub>N<sub>0.20</sub> was quenched in water at 800°C after held for 1h. All specimens except Cr<sub>20</sub>N<sub>0.2</sub> were quenched immediately after solidified in furnace.

れる。なお、立方晶構造をもつ CrN は認められなかつた。

Photo. 1 は凝固直後水冷した合金の組織の数例である。すなわち、Cr<sub>12</sub>N<sub>0.12</sub> のものは凝固直後は  $\gamma$  一相であるが、これは冷却中にマルテンサイトに変態する。Cr<sub>35</sub>N<sub>0.40</sub> のものは  $\delta + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$  の三相共存組織で、地は  $\delta$ 、白い針状相は融液から生じた Cr<sub>2</sub>N、また黒い部分は  $\gamma$  であつてこの  $\gamma$  は温度が降下すると分解する。Cr<sub>40</sub>N<sub>0.05</sub> は  $\delta + \text{Cr}_2\text{N}$  の二相共存を示す。また Cr<sub>51.5</sub>N<sub>2.40</sub> は高周波炉で純窒素中 10 気圧 30 分間溶解して

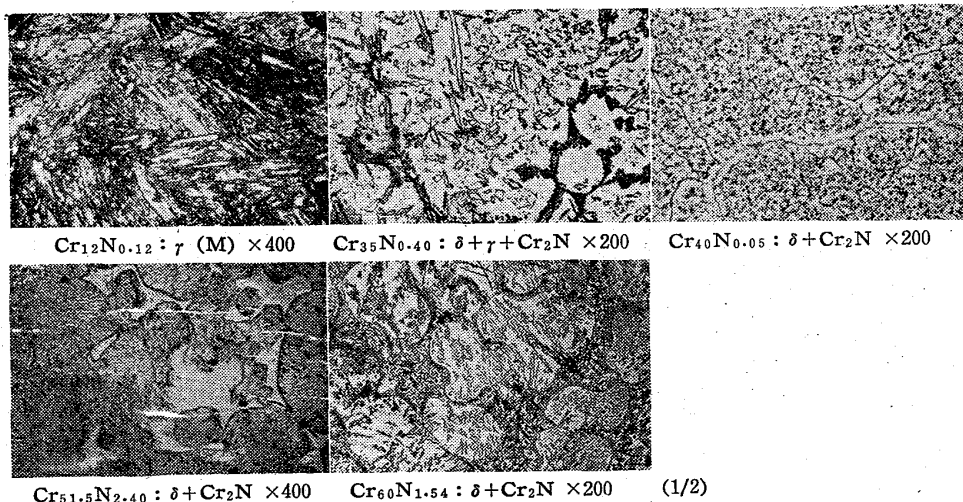


Photo. 1. Microstructures of alloys quenched immediately after solidified in furnace, electrolytically etched in 80% phosphoric acid.

その庄のもとで鑄塊とした  $Cr_{51.7}N_{2.79}$  の合金を大気中で再溶解して後大気中で凝固せしめたものであつて、Nはこの再溶解によつて2.4%まで減少している。この組成のものでも $\delta$ が初晶出しており、二元共晶線  $es$  はN%のさらに高いところにあるとみられる。最後の  $Cr_{60}N_{1.54}$  は初晶 $\delta$ と共晶 $\delta+Cr_2N$ とよになつている組織である。熱分析と組織検査の結果とを対応せしめて種々の一定のN%あるいは一定のCr%における切断状態図を高温度のところで求めるとそれぞれ Fig. 3,

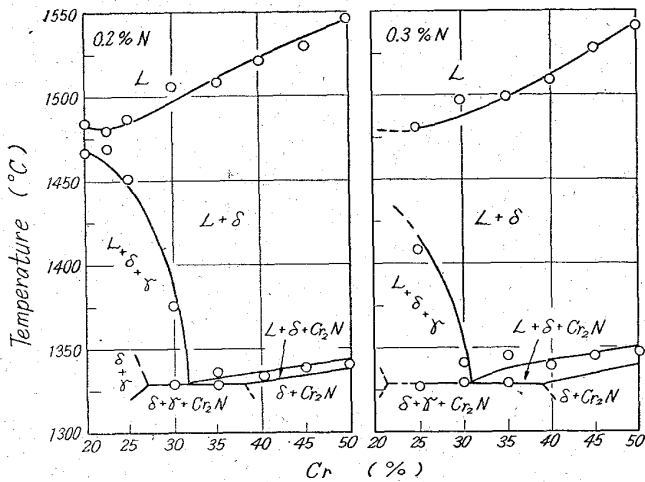


Fig. 3. Sectional diagrams at 0.2%N and 0.3%N.

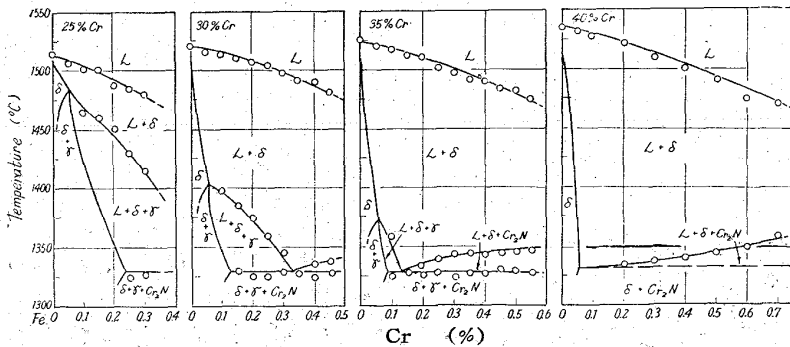


Fig. 4. Sectional diagrams at 25%Cr, 30%Cr, 35%Cr and 40%Cr.

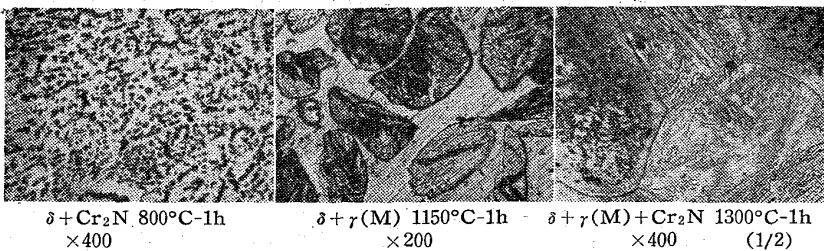


Photo. 2. Microstructures of the alloy containing 20% Cr and 0.20%N water-quenched from various temperatures; electrolytically etched in 80% phosphoric acid.

Fig. 4 に示すごとくなる。

固化後 1000°C で 30% の圧延を施し、種々の温度から水冷した組織を Photo. 2 に示す。この組織にみるごとく、800°C の  $Cr_{20}N_{0.20}$  は  $\delta+Cr_2N$  の二相共存である。この試料を 1150°C に加熱して水冷すると  $\delta+\gamma$  となる。この組織で  $\gamma$  はマルテンサイトに変態する。これを 1300°C に 1h 保持して水冷すると  $\delta+\gamma+Cr_2N$  三相共存組織となる。この組織をみるに写真の中で左端および右端の粒は  $\delta$  と  $Cr_2N$  とよりなり、中央の二つの粒はマルテン化した  $\gamma$  である。TURKDOGANら<sup>5)</sup> および TISINAIら<sup>14)</sup> は Fe-Cr-N 合金で高温度における  $\alpha$  および  $\gamma$  の相境界を調べているが、その際に窒化物の存在には言及していない。しかし彼らの示す組織の中に窒化物が存在することについては彼らも認めているとみられる。なお筆者らの調べた組成範囲の Fe-Cr-N 合金には NaCl 型構造をもつとせられる CrN を認めていない。前述したように、Cr 12~22% の範囲で N が合金化限度まで溶解した Fe-Cr-N 合金に現われる  $\gamma$  は高温度から水冷しても大部分がマルテン化する。これに対して Cr 23% 以上を含みかつ N が約 0.2% 以上合金化して生ずる  $\gamma$  は 1250°C ~ 1100°C の高温度からの水冷でそのまま室温にもちきたされ、マルテン化することがない。

3. Fe-Cr 合金の窒素吸収による組織変化

Cr% を異にする Fe-Cr 合金の鑄塊を熱間圧延し焼鈍後さらに冷間圧延して 0.23mm の薄板としてこれを N 吸収せしめた。N 吸収時間による組織変化は Fig. 5 に示すごとく、各 Cr% のものは左方より右方に変化する。N の吸収による Cr% の変化はきわめて小さいから Cr% の変化はないとみなしてよい。この図にみるように固化した後の合金にみる  $\gamma$  相の安定に存在する組成の範囲は N が入ることによつて Fe-Cr 合金の場合よりもいちじるしく拡大されるようになる<sup>15)16)</sup>。つぎに N 吸収を起させる時間とともに吸収される N% が増すが、その状況は Fig. 6 に示す通りで、加熱前の重量を W、加熱後のそれを W' とするとき  $[(W'-W)/W'] \cdot 100$  なる N 吸収率は Cr% の増加で急激に大となる。また N 吸収の飽和は約 1h で達成されるが、Cr% の低い方が飽和に達する時間がわずかに長いようである。なお、この実験では試料は単独試料で各時間毎に炉から引出して N<sub>2</sub> 中でかな

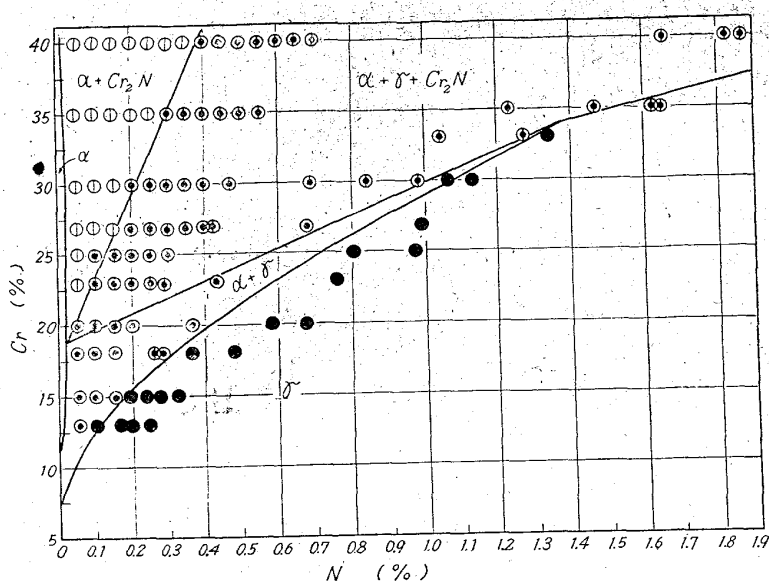


Fig. 5. Structural changes due to the holding time at 1250°C-1atm. N<sub>2</sub> of various Fe-Cr alloys caused by the N absorption.

り急速に冷却している。Table 1 に種々の Cr% の Fe-Cr 合金の 1250°C-2h の N 吸収処理後の N%, 磁気の強さ並びに相の種類を示した。この表にみるように 20%Cr 以下の Cr% のオーステナイトはそのマルテン化によつて強い磁気を示す。また 40%Cr のものでは  $\delta$  ( $\alpha$ ) が多量となりこれも強い磁気をもつようになる。23~35%Cr のものはオーステナイト単相またはこの相が大部分を占めるから磁気は弱い。つぎに、1250°C の N 吸収による組織の変化する状況を Photo. 3 に示す。このうちで Cr<sub>18</sub>N<sub>0.27</sub> は 10 分間保持後のもので  $\delta + \gamma + Cr_2N$  の三相からなり、Cr<sub>2</sub>N は  $\delta$  相と共存して黒く現われており  $\gamma$  はマルテン化している。さらに保持時間を 2h に延長すれば N 吸収量は飽和に達し Cr<sub>18</sub>N<sub>0.48</sub> となる。このときは  $\gamma$  単相となるがこの  $\gamma$  相も室温までにマルテン化する。つぎの Cr<sub>23</sub>N<sub>0.76</sub> も 2h 保持で N に飽和した状態の組織であるが、その  $\gamma$  は室温までに分解することはない。また Cr<sub>27</sub>N<sub>0.67</sub> は 30 分間 N 吸収を行なわせたもので少量の  $\delta$ 、Cr<sub>2</sub>N と  $\gamma$  との三相共存を示

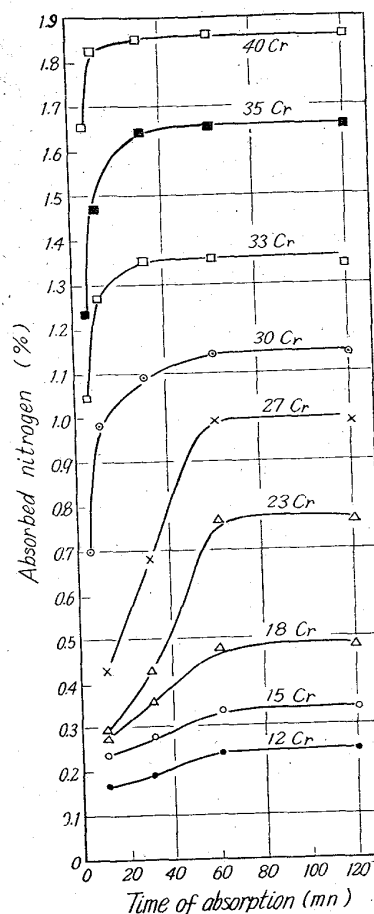


Fig. 6. Absorption of nitrogen in Fe-Cr alloys at 1250°C and at 1 atm N<sub>2</sub> due to the holding time.

す。最後の Cr<sub>35</sub>N<sub>1.64</sub> と Cr<sub>40</sub>N<sub>1.87</sub> とはいづれも 2h の N 吸収により N に飽和したものの組織で、黒く見える部分はいづれも  $\delta$  と Cr<sub>2</sub>N の共存するところを拡大してみると結節状トルースタイトに似た組織であり、白い素地は  $\gamma$  である。

4. 窒素を吸収せしめたものの脱窒について

N 吸収処理で多量に合金化した窒素は低圧または真空下で容易に逸出する。ここでは 0.23mm 厚の小さな薄板を用い 10<sup>-5</sup>mmHg の真空中で加熱しつつその重量変

Table 1. The intensity of magnetization and the phases due to the absorption of nitrogen of Fe-Cr alloy sheets at 1250°C-2h in 1 atm pure nitrogen.

Cr wt. %	12	15	18	20	23	25	27	30	33	35	40
N wt. %	0.241	0.340	0.480	0.672	0.760	0.971	0.990	1.136	1.326	1.646	1.870
Intensity of magnetization (ferrite indicator%)	15<	15<	15<	15<	1.5>	1.5>	1.5>	1.5>	1.5>	1.5>	15<
Phase	$\gamma$ (M)	$\gamma$ (M)	$\gamma$ (M)	$\gamma$ (M)	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\alpha + \gamma + Cr_2N$	$\alpha + \gamma + Cr_2N$

化を熱天秤で測定して脱窒の状況をしらべた。Fig. 7は  $Cr_{40}N_{1.87}$  の場合であるが、約  $200^{\circ}C$  付近から重量の減少が始まり加熱温度の上昇とともにその減少が続く。 $1100^{\circ}C$  に 180 分間保持すると保持時間とともに重量は急減する。 $Cr_{12}N_{0.12}$ ,  $Cr_{23}N_{0.76}$  についても同様な結果となる。真空中で加熱するときの脱窒はいちじらしいものがある。ところで、加熱前の重量  $W$ 、加熱後の重量  $W'$  から脱窒率  $n$  を  $n = [(W - W')/W] \cdot 100$  で求め、さらに  $n$  を加熱前の  $N\%$  で除して、もとの  $N\%$  に対する脱窒の割合を求めると Table 2 に示すようになる。すなわち、 $Cr_{12}N_{0.12}$  は  $1100^{\circ}C$  までの加熱でもとの  $N\%$  の  $20.8\%$  が脱窒され、 $1100^{\circ}C - 180$  分間加熱するともとの  $N\%$  の  $90.4\%$  が脱窒される。 $Cr\%$  の高い  $Cr_{40}N_{1.87}$  は  $N\%$  が高いにもかかわらず脱窒率は小である。 $Cr\%$  が高ければ高いほどその低いものに比べて脱窒は起りにくいといえる。

IV. 総 括

先に著者らが得た  $[Cr] = 32.9 \log [N] + 42.5$  の実験式を満足する  $[N]$  以下の  $N\%$  をもつ Fe-Cr-N 合金について溶融合金を大気中で徐冷凝固せしめてその間の相変化の概要を熱分析、顕微鏡検査ならびにX線回折によつて明らかにした。また Cr 濃度を異にする Fe-Cr 合金の厚さ  $0.23mm$  薄板を 1 気圧の  $N_2$  中において  $1250^{\circ}C$  で N を吸収せしめ、その際の組織変化を調べ、さらにこれらのNを吸収したものを真空中で加熱して起る脱窒について検討を加えた。調べた合金の組成範囲は Cr 12~60%, N約 2% までである。結果を要約するとつぎの通りである。

(1) Fe-Cr-N 系異相平衡の検討により Fe-N 系の Fe に富む融液に関する異相平衡には、Fe-C 系にみるように  $L + \delta \rightleftharpoons \gamma$  なる包晶反応が存在すると推定した。また、Cr-N 系においては  $Cr_2N$  の  $N 11.6\%$  以下の範囲において  $L \rightleftharpoons \delta + Cr_2N$  なる共晶反応が存在するものとみなした。

(2) Fe-N 合金側のものに Cr が合金化するとき起る包晶反応は Cr 濃度の増加とともに温度を降下する。一方、Cr- $Cr_2N$  合金側のものに Fe が合金化して起る共晶反応は Fe 濃度の増加とともに温度を降下し、この二つの一変系反応は Fig. 1 の Cr 16%, N 0.9% なる s 点で会合して  $1328^{\circ}C$  で  $L_s + \gamma_q \rightleftharpoons \gamma_u + Cr_2N$  なる包共晶反応を生ずる。その包共晶反応の現われる組成の

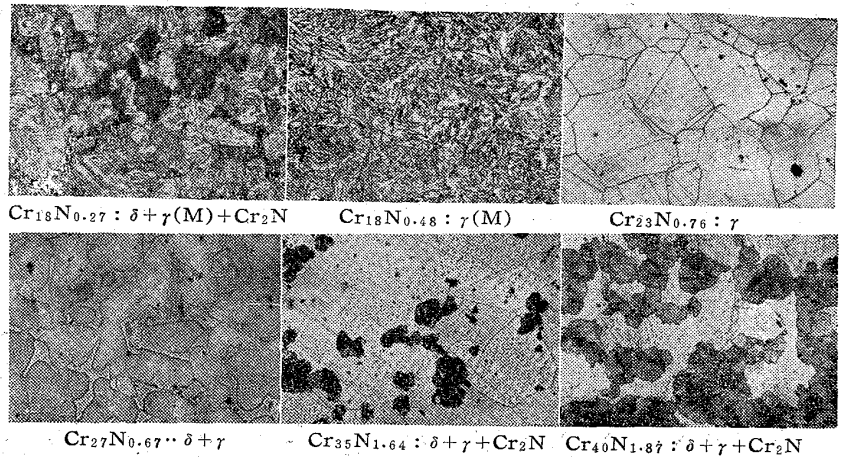


Photo. 3. Microstructures of Fe-Cr-N alloys rapidly cooled in  $N_2$  atmosphere from  $1250^{\circ}C$ , etched in 15% HCl alcohol solution.  $\times 100 (1/2)$

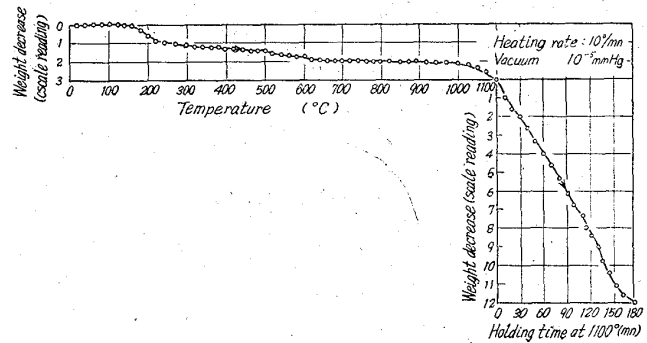


Fig. 7. Weight change during heating at  $1100^{\circ}C$  in vacuum of the alloy containing 40%Cr and 1.87%N in the form of thin plate having  $0.23mm$  thickness.

Table 2. Denitrogenization % due to the heating in vacuum of  $10^{-5} mmHg$ .

Alloy mark	Heating up to $1100^{\circ}C$	After held for 180mn at $1100^{\circ}C$
$Cr_{12}N_{0.12}$	20.8	90.4
$Cr_{23}N_{0.76}$	18.4	96.9
$Cr_{40}N_{1.87}$	14.3	69.8

領域は Fig. 1 で  $\delta_q, \gamma_u, L_s$  および  $Cr_2N$  の各相でつくる四辺形に拡がると推定した。

(3) 固化後水冷した試料のX線回折図より、融液から生成するクロム窒化物は合金組成が変化してもその格子常数にほとんど変化のない h.c.p. 構造のものであることを認めた。これよりこの窒化物は Fe, Cr, N の諸原子を固溶することのほとんどないほぼ単純な  $Cr_2N$  であるとみられる。

(4) Fe-Cr 合金の薄板を 1 気圧の  $N_2$  中で  $1250^{\circ}C$  で N を吸収せしめると高 Cr の合金は低 Cr の合金よりも N 吸収が起りやすく単位時間当りの N 吸収量が多くかつ N の吸収飽和に達する時間が短くなる。

(5) Cr 12~40% の組成範囲の Fe-Cr 合金に1250°Cで N を吸収せしめると Cr 濃度の如何にかかわらず  $\gamma$  が生成する。固体における Fe-Cr-N 合金の  $\gamma$  単相の安定に存在する組成範囲は融液と平衡する  $\gamma$  相のそれよりもいちじるしく広がっているが、その間の異相変化はなお明らかでない。上記の固体における N 吸収で得られる  $\gamma$  は 23% Cr 以下のものでは急冷してもマルテンサイトに分解し、徐冷すれば  $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$  に分解する。しかし 23% Cr 以上のものでは高温から水冷で分解することなく、そのまま室温にもちきたすことができる。

(6) N を吸収せしめた Fe-Cr-N 合金を低圧あるいは真空で加熱するときには脱窒をみる。また Cr 濃度が高い合金ほど濃度の低いものよりも脱窒し難い。

この研究に当って昭和36年度文部省科学研究費の援助を得た。記して厚く謝意を表す。

#### 文 献

- 1) 例えば岡本, 宮川: 鉄と鋼, 46 (1960) 2, p.157  
岡本, 田中, 藤本, 内藤: 鉄と鋼, 48 (1962) 2, 123; M. OKAMOTO, R. TANAKA, T. NAITO and R. FUJIMOTO: Tetsu-to-Hagané Overseas, 2 (1962) 1, p. 25
- 2) 岡本, 宮川, 福留: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p.548
- 3) 岡本, 内藤: 日本金属学会 1963 年春期大会発表
- 4) V. I. ARKKAROV, V. N. KONEV, A. Z. MENSNIKOV: Fiz. metal. metalloved, 7(1959) 1, p. 58
- 5) E. T. TURKDOGAN and S. IGNATOWIZ: J. Iron. & Steel Inst. (U.K.), 199 (1961), p. 288
- 6) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., 1958
- 7) 岡本, 内藤: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 120
- 8) 岡本, 宮川: 鉄と鋼, 45 (1959) 6, p. 614
- 9) 宮川, 岡本: 日本金属学会誌, 23 (1959) 10, p. 568
- 10) N. S. CORNEY, E. T. TURKDOGAN: J. Iron. & Steel Inst.(U.K.), 180 (1955), p. 344
- 11) ROBERT D. PEHLKE, JOHN F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 1088
- 12) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 188 (1958), p. 242
- 13) 久保, 加藤: X線回折による化学分析, 日刊工業昭和30年, 444 頁による
- 14) G. F. TISINAI and C. H. SAMANS: Trans. Amer. Soc. Metals, 51 (1959), p. 589
- 15) E. J. WHITTENBERGER, E. R. ROSENAW and D. J. CASNEY: J. Metals, (1958 July), p. 889
- 16) 盛, 新名, 一瀬, 諸岡: 日本金属学会誌, 27 (1963), p. 51