

Ni-Cr-N 三元系における 1 273 K の 平衡等温断面図の実験的決定

小野 長門*・梶原 正憲*²・菊池 實*²

Experimental Determination of Isothermal Section at 1 273 K in the Ternary Ni-Cr-N System

Nagato ONO, Masanori KAJIHARA and Makoto KIKUCHI

Synopsis:

An isothermal section of the equilibrium phase diagram in the ternary Ni-Cr-N system was experimentally determined at 1 273 K. Binary Ni-Cr alloys with chromium concentration from 20 to 79 mass% were nitrided in pure nitrogen gas under various pressures between 10 and 96 kPa at 1 423 or 1 523 K. The ternary Ni-Cr-N alloys prepared by the nitriding were equilibrated at 1 273 K for time varying between 2.0×10^6 and 3.7×10^7 s. The concentration of nickel and chromium of each phase in the equilibrated alloys was determined by conventional electron probe microanalysis. Nitrogen in solid solution phases and nitrides was analyzed by a refined method of electron probe microanalysis, which has been recently established by the present authors.

A nitride with the metal-atom arrangement of β manganese, which is designated as a π phase, was found to be in equilibrium with a nickel-rich fcc- γ phase, a chromium-rich bcc- α phase, and a di-chromium nitride, which is designated as an ϵ phase. The chemical compositions of the π and ϵ phases observed in the present work led to the formulae of $\text{Cr}_{12}(\text{Ni}_{0.94-0.75}\text{Cr}_{0.06-0.25})_8\text{N}_{3.9-4.2}$ and $(\text{Cr}_{0.99}\text{Ni}_{0.1})_2\text{N}_{0.80-0.97}$, respectively. The π phase became unstable above 1 473 K. This explains a previous unsuccessful attempt to make the Ni-Cr-N ternary π phase by replacing molybdenum in $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_8\text{N}_4$ with chromium.

Key words: Ni-Cr-N system; phase equilibrium; phase diagram; isothermal section; nitrogen analysis; EPMA; nitride; β manganese structure; π phase; Cr_2N .

1. 緒 言

空気中に多量に存在する窒素を合金成分とするオーステナイト系および二相系ステンレス鋼の開発が進められている。窒素を含む高Cr-高Ni オーステナイト鋼では、1 000 K 程度の温度における時効処理の初期段階においてまず最密六方晶の窒化物 Cr_2N (ϵ 相) が析出相として現れるが、さらに長時間の時効処理により β -Mn 型窒化物 π 相が析出し ϵ 相は最終的に消失する^{1)~7)}。このため、上記オーステナイト鋼における母相中の窒素固溶量は ϵ 相ではなく安定相である π 相の固溶度によって決まることになる。しかし、 π 相の相安定性などに関する知見が著しく乏しいために、窒素を含むオーステナイト鋼の基本系である Fe-Cr-Ni-N 四元系や Fe-Cr-Ni-Mo-N 五元系の平衡状態図の構成に当たっても

状態図中における π 相の位置が示されていない⁸⁾⁹⁾ など、従来 π 相の重要性が見落とされてきた。

Fe-Cr-Ni-N 四元系および Fe-Cr-Ni-Mo-N 五元系状態図を熱力学的平衡条件を用いた計算などによって構成する際には、Fe-Cr-N 三元系や Ni-Cr-N 三元系などのより低次の基本合金系における相平衡に関する知見が必要である。Ni-Cr-N 系の π 相に関しては、BECHTOLDE と VACHER¹⁰⁾ は 50.9 および 53.1 at% の Ni を含む Cr-Ni 系合金の 1 273 K における時効組織に β -Mn 型の相が認められたとし、この相が窒化物あるいは酸化物であることを示唆している。また、関田¹¹⁾ は 1 523 K で窒化処理を施した後徐冷した Cr-30 mass%Ni 合金に β -Mn 型の相が現れるとしている。CARR ら¹²⁾ は、Ni-Mo-N 三元系の π 相 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_8\text{N}_4$ の Mo の一部を Cr で置換した際 1 473 K において最大 $\text{Mo}_4\text{Cr}_8\text{Ni}_8\text{N}_4$ の組

平成 3 年 1 月 25 日受付 (Received Jan. 25, 1991)

* 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

*² 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

成まで Cr による置換が可能であったが, Mo をすべて Cr で置換することはできなかったと報告している. 彼らは, この観察結果に基づいて Ni-Cr-N 三元系では π 相は安定相としては現れないと結論づけている. このように, Ni-Cr-N 三元系においては, π 相の相安定性に関して一見互いに矛盾すると思われる断片的な知見が存在するのみであり相平衡に関する系統的な研究は行われていないのが現状である.

著者らは, 最近 Ni-Cr-N 三元系における π 相の相安定性を明らかにするための実験を行い, 1523 K における窒化加熱処理により作成した Ni-60Cr-5 N 三元系合金を 1273 K で時効処理した際 fcc- $\gamma + \epsilon \rightarrow \pi$ の包析反応により π 相が安定相として現れることを明らかにした¹³⁾. そこで, 本報告では上記の実験で用いた合金試料のほかに 1273 K で多相組織となる Ni-Cr-N 三元系平衡化試料をさらに準備し, 平衡化試料に現れた各相の組成を決定した. 各相の窒素濃度は, 最近著者らが確立した窒素濃度を精度よく測定できる EPMA を用いた定量分析手法¹⁴⁾¹⁵⁾により決定した. 得られた分析結果より Ni-Cr-N 三元系平衡状態図の 1273 K における等温断面図を作成した.

2. 実験方法

2.1 試料の溶製

高純度の Cr (99.99%) および Ni (99.97%) を溶解原料として, 20~79 mass% の Cr を含む 7 種類の Cr-Ni 二元合金を非消耗タングステン電極を用いたアルゴン雰囲気中のアーク溶解法により溶製した. 特に, Ni は溶解前に酸素などの除去を目的として純化した水素ガス気流中で 1373 K, 1.8×10^5 s の加熱脱ガス処理したものを溶解原料とした. Table 1 には, 本研究で用いた Ni-Cr 二元合金の配合組成を示す. また, 金属成分間の Cr の原子分率 Y_{Cr} も示した. Table 1 の 20 Cr および 30 Cr の 2 種類の合金は 20 g, 50 Cr~79 Cr の 5 種類の合金は 25 g のボタン鋳塊としてそれぞれ溶製した. 各鋳塊の歩留りは 99.3% 以上であった. これらの

Table 1. Nominal compositions of binary Ni-Cr alloys. The chromium concentration is shown in mass % as well as in atomic fraction.

Alloy	Cr (mass%)	Y_{Cr}
20Cr	19.9	0.220
30Cr	29.8	0.326
50Cr	50.0	0.530
60Cr	60.0	0.629
65Cr	65.0	0.677
70Cr	70.0	0.725
79Cr	79.0	0.809

鋳塊を純化した水素ガス気流中で 1523 K, 3.6×10^5 s の均質化加熱処理した後, 厚さ 1.5 mm 程度の板状試料を切り出し, 窒化加熱処理用試料とした.

2.2 窒化および平衡化加熱処理

試料の窒化処理は, 純窒素ガスを用いたガス窒化法により行った. すなわち, 上記の試料に純化した窒素ガス雰囲気中において 1423 および 1523 K で最長 1.8×10^5 s の窒化処理を施した後, 炉冷した. この窒化処理時間は, 窒素の体積拡散により試料表面から中心部に向かって窒素濃度が十分ならされるに必要な時間である¹⁶⁾. 窒化処理における窒素ガス雰囲気の圧力を $1.0 \times 10^4 \sim 9.6 \times 10^4$ Pa の範囲で変化させ, 窒素濃度の異なる試料を作製した. 窒化処理により作製した Ni-Cr-N 三元合金を 1 個ずつ石英管中に真空封入し, 1273 K で最長 3.7×10^7 s の平衡化加熱処理した後, 水冷した. Table 2 には, 各合金の窒化処理条件および平衡化加熱処理条件を示す. 星印の試料は窒化処理時間が 1.8×10^4 s とかなり短いため, この試料には窒化処理後さらに 1523 K において 7.6×10^4 s の均質化処理を施した.

2.3 組織観察および X 線回折による相の同定

平衡化加熱試料を粒径 0.02 μ m のアルミナを用いて最終仕上げ研磨し, EPMA の反射電子組成像による組織観察を行った. 各相の結晶構造に関する知見は, X 線ディフракトメーターおよび X 線回折粉末写真法により得た. 対陰極にはそれぞれ Cu および Cr を用いた.

Table 2. Nitriding conditions and equilibration times.

Alloy	Nitriding			Equilibration time at 1273 K (10^7 s)
	Temp. (K)	P_{N_2} (10^4 Pa)	Time (10^4 s)	
20Cr	1423	9.6	5.4	0.2
30Cr	1423	9.6	5.4	0.2
50Cr	1523	9.5 9.5* 6.5	18.0 1.8 11.5	3.6 3.7 3.0
60Cr	1523	9.5 9.5* 6.5 3.5 1.0	18.0 1.8 11.5 10.4 9.4	3.6 3.7 3.0 3.3 2.8
65Cr	1523	9.5 9.5* 6.5 3.5 1.0	18.0 1.8 11.5 10.4 9.4	3.0 0.9 0.6 3.2 2.3
70Cr	1523	9.5 9.5* 6.5	18.0 1.8 11.5	3.2 0.9 3.0
79Cr	1523	6.5 1.0	11.5 9.4	3.1 2.2

* Homogenized at 1523 K for 7.6×10^4 s after nitriding at 1523 K for 1.8×10^4 s

ディフラクトメーター法では、組織観察に用いたものと同一の試料を用い純 Si を標準試料として回折角 2θ の補正を行った。また、粉末写真法の試料は次のように作製した。まず、平衡化試料から 0.5 mm 角、長さ 10 mm の角状試片を切り出し、次にこの試片をりん酸-クロム酸電解液を用いて電解研磨し直径 0.1 mm 程度の針状試料とし、X 線回折に供した。

2.4 X 線マイクロアナライザー (EPMA) による構成相の定量分析

EPMA を用いた窒素の定量分析では、 $\text{NK}\alpha$ 線が試料調製時や、電子線の照射に伴う試料表面の炭素汚染によりかなり吸収され窒素の測定強度が低下するため¹⁷⁾¹⁸⁾、同じ侵入型固溶元素である炭素と比較して窒素濃度を精度よく測定することは困難とされてきた。最近、著者ら¹⁴⁾¹⁵⁾は清浄な被分析面をもつ分析試料を準備し、窒素用分光結晶として新しく開発された LDE (Coated Multi-Layer X-ray Dispersion Element) を用いて、合金中の固溶窒素濃度および非化学量論組成をもつ窒化物の窒素濃度を EPMA を用いた定量分析により精度よく測定する手法を確立した。本報告では、この手法を用いて平衡化試料に現れた各相の窒素、Cr および Ni の濃度を求めた。分析用試料は次のように作成した。すなわち、平衡化加熱試料の中心部付近を粒径 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナバフを用いて最終仕上げ研磨した後、メタノール中で超音波洗浄し十分に乾燥させた。各相の $\text{CrK}\alpha$ 、 $\text{NiK}\alpha$ および $\text{NK}\alpha$ の X 線強度を次の条件により測定した。加速電圧, 11 kV; プローブ電流, $0.2\text{ }\mu\text{A}$; X 線取出し角, 40° ; 計数時間, 20 s; 分光結晶, LiF ($\text{CrK}\alpha$ および $\text{NiK}\alpha$) および LDE ($\text{NK}\alpha$)。 $\text{CrK}\alpha$ および $\text{NiK}\alpha$ の標準試料には純 Cr および純 Ni を用い、 $\text{NK}\alpha$ の標準試料には $\text{Cr}_2\text{N}_{0.92}$ 単相試料¹⁵⁾を用いた。まず、実測の計数値にバックグラウンド補正を施し、試料と標準試料との計数値の比 k を求めた。次に、この k に ZAF 補正¹⁹⁾を施し濃度を求めた。なお、窒素に対する原子番号補正および吸収補正は RUSTE と GANTOIS²⁰⁾による方法を用いた¹⁵⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 反射電子組成像による組織観察

窒化試料および各平衡化試料の代表的な反射電子組成像を Photo. 1 および Photo. 2 に示した。一般に反射電子強度は各場所の平均原子番号が増加するにつれて単調に増加する²¹⁾。このため反射電子組成像では、平均原子番号の大きな相は白く、小さな相は黒く現れ、平均原子番号の異なる相にコントラストがつく。本研究の温度

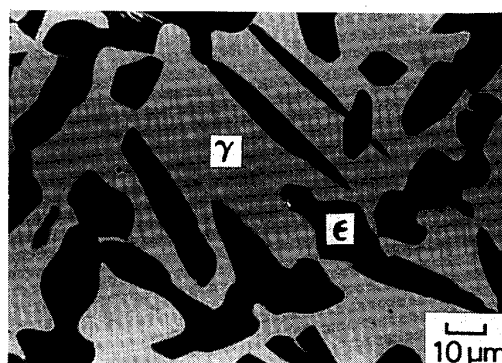


Photo. 1. Backscattered electron micrograph of alloy 60Cr nitrided at 1523 K for 1.8×10^5 s under a nitrogen pressure of 9.5×10^4 Pa.

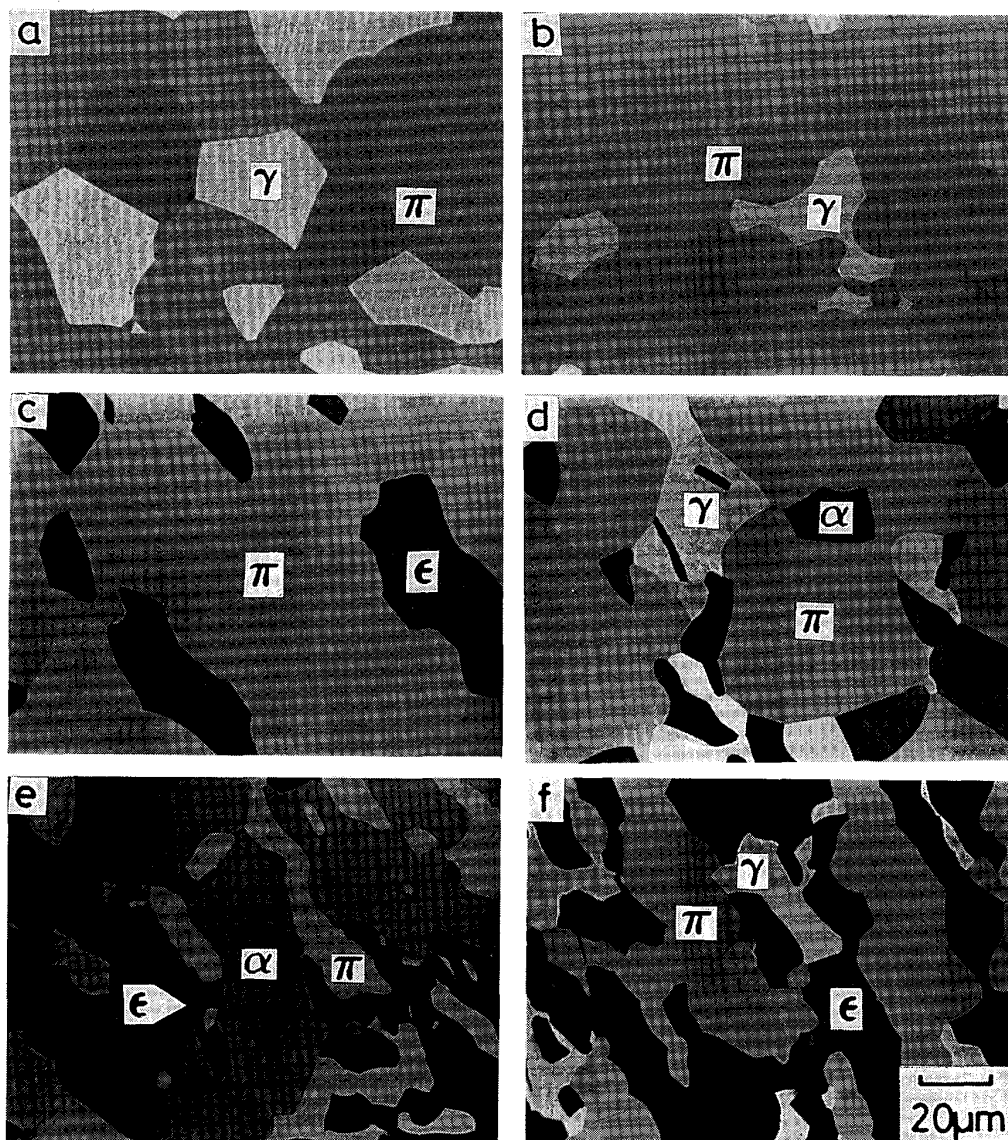
で現れる相は Ni 固溶体 fcc- γ 相, Cr 固溶体 bcc- α 相, β -Mn 型窒化物 π 相および Cr_2N ϵ 相である。3.2 節で述べる分析結果をもとに、これらの相の平均原子番号を計算してみると、各相の組成範囲に応じて平均原子番号も幅をもち γ 相は 26.0~27.2, α 相は 24.2~24.3, π 相は 24.4~24.7, ϵ 相は 22.0~22.1 である。このことから γ 相は常に白く、 ϵ 相は常に黒く現れることがわかる。また、 α および π 相はその中間のコントラストを示すが、 α 相は π 相よりも黒く現れる。

Photo. 1 は、 9.5×10^4 Pa の窒素圧力で 1523 K, 1.8×10^5 s の窒化処理を施した 60 Cr 合金の反射電子組成像を示す。黒いコントラストの相は ϵ 相、白いコントラストの相は γ 相であり、($\gamma + \epsilon$) 二相組織となっている。

Photo. 2 の a, b および c は ($\gamma + \pi$) および ($\pi + \epsilon$) 二相組織となった 60 Cr および 70 Cr 合金の反射電子組成像である。a および b で黒いコントラストを示し、c で白いコントラストを示す母相は π 相である。一方、a および b の白い相は γ 相、c の黒い相は ϵ 相である。a および b の 60 Cr 合金はいずれも ($\gamma + \pi$) 二相組織となったが、窒化加熱処理における窒素ガス圧力の高いほど π 相の体積率が大きくなっている。

Photo. 2 の d, e および f はそれぞれ ($\gamma + \alpha + \pi$)、($\alpha + \pi + \epsilon$) および ($\gamma + \pi + \epsilon$) 三相組織となった 65 Cr, 79Cr および 70 Cr 合金の反射電子組成像を示す。d の白いコントラストを示す相は γ 相、灰色の粗大な相は π 相である。また、黒いコントラストの相は α 相である。e の白いコントラストの相は π 相、灰色の相は α 相、黒い相は ϵ 相であり、f の白いコントラストの相は γ 相、灰色の相は π 相、黒い相は ϵ 相である。

($\gamma + \pi + \epsilon$) 三相組織となった 65 Cr 合金の反射電子組成像および $\text{NK}\alpha$ の X 線像をそれぞれ Photo. 3 a お



a: 60Cr (3.5×10^4 Pa), ($\gamma + \pi$)
 c: 70Cr (6.5×10^4 Pa), ($\pi + \epsilon$)
 e: 79Cr (1.0×10^4 Pa), ($\alpha + \pi + \epsilon$)

b: 60Cr (9.5×10^4 Pa), ($\gamma + \pi$)
 d: 65Cr (1.0×10^4 Pa), ($\gamma + \alpha + \pi$)
 f: 70Cr (9.5×10^4 Pa), ($\gamma + \pi + \epsilon$)

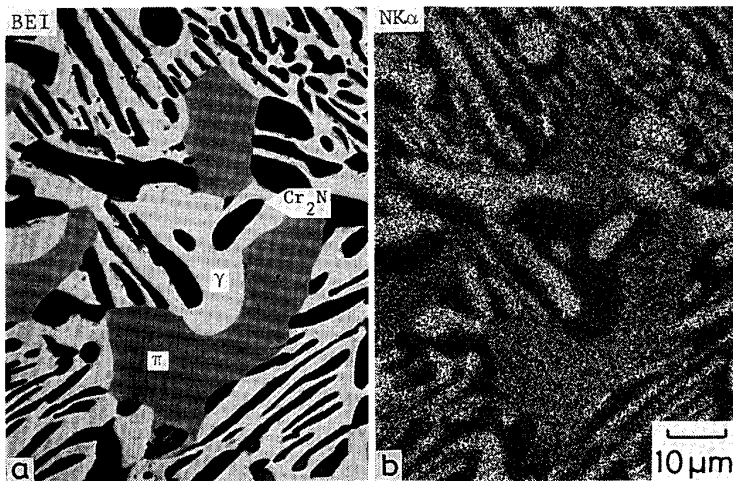
Photo. 2. Backscattered electron micrographs of ternary Ni-Cr-N alloys equilibrated at 1273 K up to 3.7×10^7 s.

よび b に示す。Photo. 3a で黒いコントラストを示す ϵ 相および灰色の π 相は、いずれも γ 相より窒素濃度が著しく高く窒化物であることが知られる。また、 π 相の窒素濃度は ϵ 相よりも低くなっている。Photo. 3a ではこれらの各相がコントラストの差によりはっきりと識別されており、反射電子組成像による組織観察がこの種の合金系できわめて有用な手法であるといえる。

3・2 EPMA による各構成相の分析結果と平衡等温断面図の作成

本研究における平衡化加熱処理条件 (Table 2 参照) で各相間に平衡が成立しているか否かを実験的に確認するために、65 Cr 合金 (1.0×10^4 Pa) の 1273 K, 2.3

$\times 10^7$ s 加熱試料を用いて、Photo. 4a および b に示す線上を 50 μm にわたって 2 μm 間隔で点分析した。この結果を Fig. 1 (a) および (b) に示す。この図で縦軸は γ , α および π 相の Cr および Ni の特性 X 線強度計数値の純物質標準試料の計数値に対する比を示している。 γ , α および π 相中で Cr および Ni 濃度に検出できるような濃度勾配は存在せず、各相内部でこれらの濃度がほとんど一定であることが分かる。ところで、Ni- γ 相中の金属成分の拡散係数は 1273 K において $4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度であり²²⁾、本実験条件で 100 μm 程度にわたって濃度の均質化が十分進行しているものと考えられる。一方、Cr- α 相中における Cr の拡散係数は



a : Backscattered electron micrograph

b : X-ray image of $NK\alpha$

Photo. 3. Two types of nitrides in alloy 65Cr (3.5×10^4 Pa) equilibrated at 1273 K for 2.9×10^6 s.

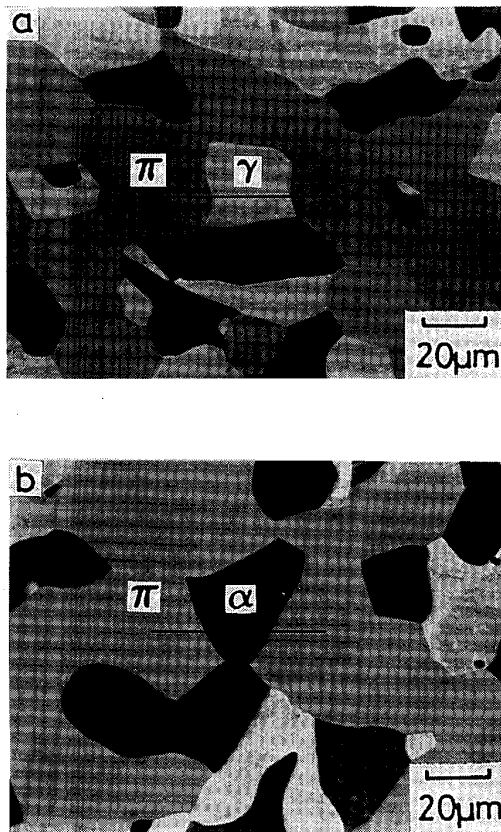
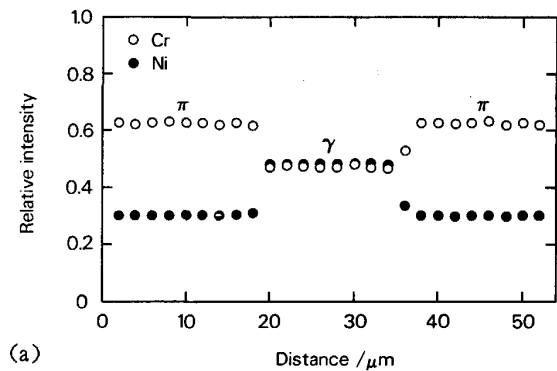
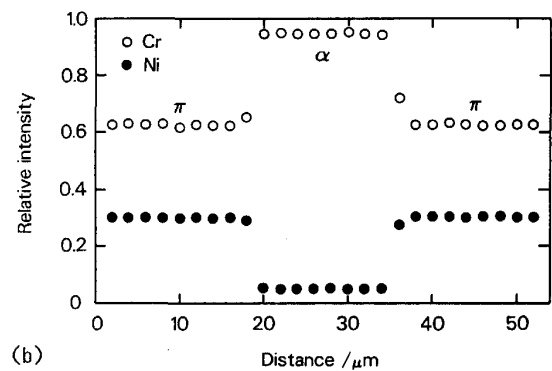
a : $\pi/\gamma/\pi$ b : $\pi/\alpha/\pi$

Photo. 4. Backscattered electron micrographs of alloy 65Cr (1.0×10^4 Pa) equilibrated at 1273 K for 2.3×10^7 s. Concentration profiles along the solid lines are shown in Fig. 1.



(a)



(b)

(a) $\pi/\gamma/\pi$ (b) $\pi/\alpha/\pi$

Fig. 1. Nickel and chromium concentration profiles across two phases along the line shown in Photo. 4 in the alloy 65Cr (1.0×10^4 Pa) equilibrated at 1273 K for 2.3×10^7 s.

Ni- γ 相中におけるよりも2ケタ程度小さい²³⁾が、10 μm 程度にわたって濃度が均されていることが期待される。したがって、各相間について近接する領域で十分平衡が実現しているものと考えられる。この結果、平衡化試料に現れた各相の組成を分析することにより、実験的

に二相タイラインおよび三相三角形を決定することが可能となる。なお、タイラインの作成のためには互いに平衡になっていると見ることで各相の対について分析するように注意した。

このような注意を払って得た EPMA による分析結果

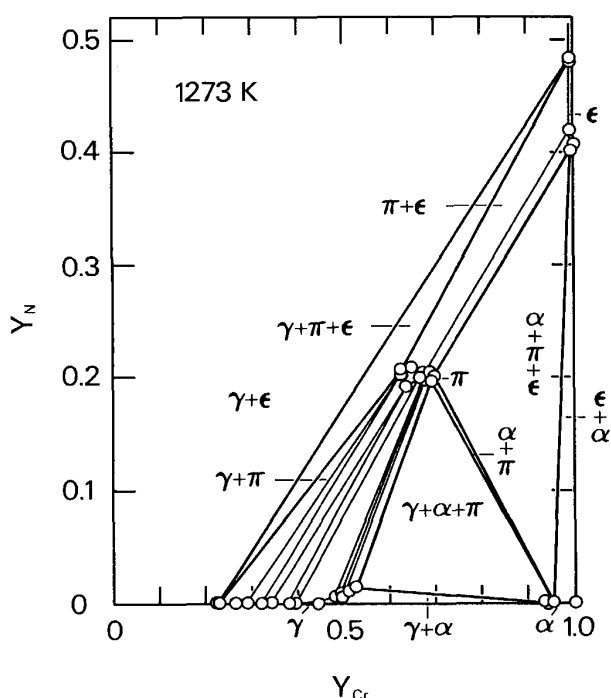


Fig. 2. Isothermal section at 1273 K in the ternary Ni-Cr-N system.

を二相タイラインおよび三相三角形としてプロットし、平衡状態図の 1273 K における等温断面図を作成した。これを Fig. 2 に示す。図の縦軸および横軸はそれぞれ窒素濃度および Cr 濃度を示す。窒素などの侵入型固溶元素を含む合金系を取り扱う場合、濃度の表現方法として、金属元素については金属原子間の原子分率である Y_{Cr} および Y_{Ni} 、窒素については金属原子数に対する窒素原子数の比 Y_N を用いると便利なが多い。そこで、Fig. 2 では各成分の濃度を Y により表した。図中の白丸印は分析結果を示し、これらを結ぶ太い実線は実験的に決定した三相三角形および相境界線を示す。また、細い実線は実験的に決定した二相タイラインを示す。なお、Ni-Cr 二元系の相境界の濃度は菊池ら²⁴⁾ による実測結果を用い、Cr-N 二元系については MILLS²⁵⁾ の結果を用いた。

π 相は γ , α および ϵ 相と平衡し、 $(\gamma + \alpha + \pi)$, $(\alpha + \pi + \epsilon)$ および $(\gamma + \pi + \epsilon)$ 三相平衡が現れる。窒素濃度あるいは Ni 濃度が非常に低い合金は別として、窒素濃度と Ni 濃度の和が $Y_{Ni} + 1.6 Y_N < 0.8$ となる合金では、1273 K において π 相は多少なりとも現れる。また、 γ 相に対する π 相の固溶度は γ 相中の Cr 濃度が高くなると大きくなり、 γ 相に対する α 相の固溶度は窒素濃度が高くなると大きくなる。いずれの固溶度も

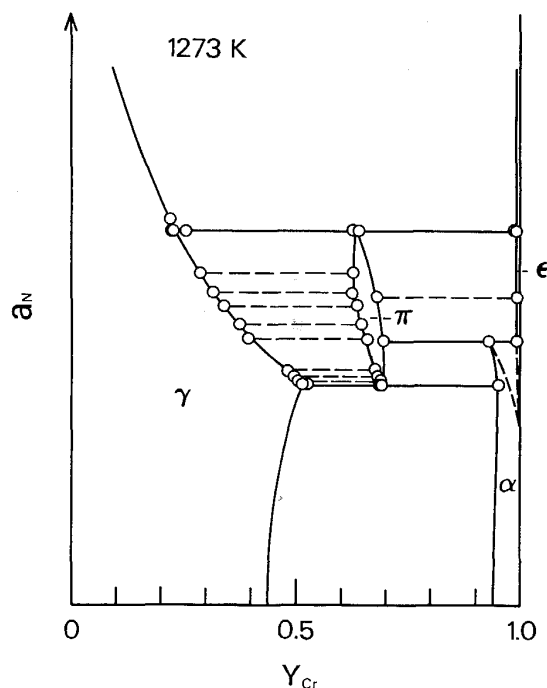


Fig. 3. Isothermal section at 1273 K in the ternary Ni-Cr-N system. The vertical and horizontal axes show the nitrogen activity and the chromium concentration, respectively.

$Y_{Cr} = 0.52$ および $Y_N = 0.013$ において最大となる。 ϵ 相中の Ni 固溶度は非常に低く $Y_{Ni} < 0.01$ であり窒素濃度によらずほぼ一定となっている。

Fig. 2 に示した等温断面図の実験結果に基づき、窒素活量および Cr 濃度で表示した等温断面図を作成した。これを Fig. 3 に示す。Fig. 2 ではいずれの軸も示量変数である合金成分の濃度を示しているが、Fig. 3 では縦軸は示強変数である窒素活量を示し横軸は示量変数である Cr 濃度を示している。このため、Fig. 2 の二相タイラインおよび三相三角形は、Fig. 3 ではいずれも Cr 濃度軸に平衡な直線として示されることになる。なお、本研究では各平衡化試料の窒素活量を実測していないので、図中の二相平衡および三相平衡の各窒素活量は相対的な値を示している。窒化物の関与する三相平衡に注目すると、 $(\gamma + \alpha + \pi)$ 三相平衡が最も低い窒素活量で現れ $(\alpha + \pi + \epsilon)$ および $(\gamma + \pi + \epsilon)$ 三相平衡の順に窒素活量が高くなってゆく。

3.3 Ni-Cr-N 三元系における窒化物相

本研究の合金試料で認められた ϵ 相は、1273 K において $(Cr_{0.99}Ni_{0.01})_2N_{0.80-0.97}$ の組成を持ち Ni の固溶量が 1% 以下と非常に低く、ほぼ純粋な Cr 窒化物とみなすことができる。また、比較的広い窒素の固溶範囲を持つが、窒素濃度は化学量論組成 Cr_2N よりも低くなって

いる。

1273 K で現れる π 相は Fig. 2 および Table 3 に示すように $\text{Cr}_{12}(\text{Ni}_{0.94-0.75}\text{Cr}_{0.06-0.25})_8\text{N}_{3.9-4.2}$ で表される組成範囲を持つ。この表記法は、JEITSCHKO ら²⁶⁾ が決定した結晶構造に基づいているが、12 個の遷移金属元素 (T) の位置がすべて Cr によって占められ、Ni が占有する 8 個の非遷移金属元素 (M) の位置が最大 25% までは Cr によって置換されることを示している。Fig. 3 から明らかなように、同じ窒素含量であっても ϵ 相と平衡する π 相の方が γ 相と平衡する π 相より、その Cr 濃度が高い。一方、窒素濃度は、窒素含量との相関は認められずほとんど化学量論組成 $\text{T}_{12}\text{M}_8\text{N}_4$ になっている。

$\text{Cr}_{12}(\text{Ni}_{0.91}\text{Cr}_{0.09})_8\text{N}_{4.2}$ の組成の π 相の格子定数は $a = 0.6323 \text{ nm}$ である。BECHTOLDT と VACHER¹⁰⁾ は、 $Y_{\text{Ni}} = 0.509$ および 0.531 の Ni を含む Cr-Ni 系合金の 1273 K における加熱処理試料に現れた π 相と思われる相の格子定数を測定し、 $a = 0.638 \text{ nm}$ としている。また、CARR ら¹²⁾ は、 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_8\text{N}_4$ の Mo の一部を $\text{Mo}_4\text{Cr}_8\text{Ni}_8\text{N}_4$ の組成まで Cr で置換した π 相を 1473 K において作製し格子定数の Cr 濃度依存性を調べている。彼らの格子定数の実測値を $Y_{\text{Mo}} = 0$ の組成に外挿すると BECHTOLDT と VACHER¹⁰⁾ の値にほぼ一致する。いずれの値も本研究における実測値よりもわずかに大きくなっている。また、CARR ら¹²⁾ は Mo をすべて Cr で置換した $\text{Cr}_{12}\text{Ni}_8\text{N}_4$ の組成の π 相を 1473 K において作製することはできなかった。このことより、Ni-Cr-N 三元系において 1273 K で安定相として現れる π 相は 1473 K になると不安定となり消失してしまうものと考えられる。実際、1273 K で $3.7 \times 10^7 \text{ s}$ の平衡化加熱処理を施した 60 Cr 合金 ($9.5 \times 10^4 \text{ Pa}$) は、Photo. 2b に示したように π 相を母相とする ($\gamma + \pi$) 二相組織となった。しかし、同合金は 1523 K における窒化処理直後において Photo. 1 に示すように ($\gamma + \epsilon$) 二相組織を示し、 π 相は認められなかった。 π 相は、窒化試料に現れた ϵ および γ 相とから 1273 K において $\epsilon + \gamma \rightarrow \pi$ の包析反応によって生成する¹³⁾ が、1523 K においても 1473 K と同様に安定相としては存在しないものと結論される。

4. 結 言

Ni-Cr-N 三元系に安定相として現れる β -Mn 型窒化物 π 相の 1273 K における生成組成範囲を明らかにすることを目的として、まず、Ni-Cr-N 三元系合金を 1423 および 1532 K で $1.0 \times 10^4 \sim 9.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ の圧力の純窒素ガスを用いたガス窒化法により作製し、次の

でこれらの合金に 1273 K で最長 $3.7 \times 10^7 \text{ s}$ の平衡化加熱処理を施し、さらに平衡化試料に存在する各相の窒素濃度を含めた組成を EPMA を用いた定量分析により決定した。得られた主な結論は次のとおりである。

(1) 本研究で用いた合金試料では、fcc-Ni (γ) 相、bcc-Cr (α) 相、 β -Mn 型窒化物 π 相および $\text{Cr}_2\text{N}_{1-x}$ (ϵ) 相が安定相として現れる。

(2) 上記の平衡化加熱条件で各相中の金属成分の濃度は数 $10 \mu\text{m}$ にわたって均一化され、平衡が達成されていた。

(3) 各相の組成を分析しタイラインを実験的に決定するとともにこの温度における等温断面図を作成した。

(4) π 相は γ 、 α および ϵ 相と平衡し、($\gamma + \alpha + \pi$)、($\alpha + \pi + \epsilon$) および ($\gamma + \pi + \epsilon$) 三相平衡が現れる。

(5) γ 相に対する π 相の固溶度は Cr 濃度が高くなると大きくなり、 γ 相に対する α 相の固溶度は窒素濃度が高くなると大きくなる。いずれの固溶度も $Y_{\text{Cr}} = 0.52$ および $Y_{\text{N}} = 0.013$ において最大となる。

(6) ϵ 相は、 $(\text{Cr}_{0.99}\text{Ni}_{0.01})_2\text{N}_{0.80-0.97}$ の組成範囲を持ち窒素濃度が化学量論組成よりも低くなっている。

(7) π 相は $\text{Cr}_{12}(\text{Ni}_{0.94-0.75}\text{Cr}_{0.06-0.25})_8\text{N}_{3.9-4.2}$ の組成範囲を持ち、窒素濃度はほとんど化学量論組成である。

(8) Ni および窒素の濃度が低い合金を除き、Ni 濃度と窒素濃度の和が $Y_{\text{Ni}} + 1.6 Y_{\text{N}} < 0.8$ となる合金では、多少なりとも π 相が現れる。

本研究の初期段階において協力された占部俊明氏 (現: NKK) に感謝いたします。LDE 分光結晶は日本電子(株)から提供いただいたものです。この研究の一部は文部省科学研究費によって行われたものであることを記して謝意を表します。

文 献

- 1) M. KIKUCHI, S. WAKITA and R. TANAKA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **13** (1973), p. 226
- 2) 菊池 實, 脇田三郎, 田中良平, 平田 衡, 奥村豊彦: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 972
- 3) 脇田三郎, 菊池 實, 田中良平: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2418
- 4) 菊池 實, 関田貴司, 脇田三郎, 田中良平: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 981
- 5) 菊池 實, 関田貴司, 脇田三郎, 田中良平: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 440
- 6) 菊池 實, 関田貴司, 脇田三郎, 田中良平: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1981
- 7) M. YU, R. SANDSTORM, B. LEHTIMEN and C. WESTMAN: Scand. J. Metall., **16** (1987), p. 154
- 8) S. HERTZMAN: Metall. Trans. A, **18** (1987), p. 1767
- 9) K. FRISK: Ph. D. Thesis, Royal Institute of Technology, Sweden (1990)
- 10) C. J. BECHTOLDT and H. C. VACHER: Trans. TMS-AIME, **221** (1961), p. 14
- 11) 関田貴司: 東京工業大学修士論文 (1975)

- 12) A. J. CARR, P. KORGUL and K. H. JACK: Proc. Int. Conf. Science of Hard Materials, Adam Hilger, Bristol (1986), p. 525
- 13) N. ONO, M. KAJIHARA and M. KIKUCHI: Metall. Trans. A, 投稿中
- 14) 小野長門, 田島 至, 澤田 滋, 梶原正憲, 菊池 實: 鉄と鋼, 投稿中
- 15) 小野長門, 澤田 滋, 梶原正憲, 菊池 實: 鉄と鋼, 投稿中
- 16) 占部耕児: 東京工業大学修士論文 (1989)
- 17) G. RUNNSJYO: Scand. J. Metall., **9** (1980), p. 199
- 18) G. RUNNSJYO: Scand. J. Metall., **9** (1980), p. 205
- 19) JCXA-733 Inst., No IEPCXA-733-2-OPR (EP 124022) [JEOL LTD., Tokyo]
- 20) J. RUSTE and M. GANTOIS: J. Phys. D, Appl. Phys., **8** (1975), p. 872
- 21) J. PHILIBERT: Techniques of Metals Research, ed. by R. F. BUNSHAH, **3** (1970), p. 419 [Interscience Publ., New York]
- 22) J. RUZICKOVA and B. MILLION: Mater. Sci. Eng., **50** (1981), p. 59
- 23) Diffusion and Defect Data, **15** (1977), p. 108
- 24) 菊池 實, 梶原正憲, 角屋好邦, 武田修一, 田中良平: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 2246
- 25) T. MILLS: J. Less-Common Metals, **26** (1972), p. 223
- 26) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY: Mh. Chem., **95** (1964), p. 1212