Fe-Cr-Mo 3元系における金属間化合物の 存在範囲の実験的決定

劉 世程* 濱口由和** 桑野 寿**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 12 (1986), pp. 1023-1031

Experimental Determination of the Phase Boundaries of Intermetallic
Compounds in the Ternary Fe-Cr-Mo System

Shicheng Liu*, Yoshikazu Hamaguchi** and Hisashi Kuwano**

Stable ranges concerning composition and temperature have experimentally been determined for the intermetallic compounds in the ternary Fe-Cr-Mo system. The existence of stable and intermediate R-phases in the ternary alloy is confirmed and the relation with that in the Fe-Mo binary alloy is experimentally established. The χ -phase does not exist above 1473 K (1200°C). The isothermal sections of the equilibrium phase diagram in the Fe-Cr-Mo ternary system at 1523 K (1250°C) and 1123 K (850°C), which are different in part from those shown in the literature, are proposed.

(Received June 19, 1986)

Keywords : phase diagram, iron-chromium-molybdenum alloy, χ -phase, R-phase, intermetallic compound, X-ray diffraction

I. 緒 言

実用鋼における Fe-Cr-Mo 3 元系金属間化合物の析出およびそれによる強化、脆化挙動については種々の報告がある。例えば、Fe-13Cr-8Ni-4.5Mo 合金を始めとするマルレージング鋼中の (Fe,Cr)₃Mo Laves 相⁽¹⁾、低 C-9Cr-2Mo-V-Nb 耐熱鋼中の Laves 相⁽²⁾、12Cr-4Mo ステンレス鋼中の Laves 相および χ 相⁽³⁾、Ti および Nb で安定化した低 C,N-19%Cr-2%Mo ステンレス鋼中の Laves 相⁽⁴⁾、12Cr-6Mo-9Co ステンレス鋼中の R 相⁽⁵⁾⁽⁶⁾ などである。従って、上述の実用鋼の基礎となる Fe-Mo 2 元系および Fe-Cr-Mo 3 元系における金属間化合物にも関心が持たれ、研究されて来た。Fe-Mo 2 元系⁽⁷⁾ には、Fig.1 に示すように、 σ 相 (正方晶)、 μ 相 (菱面体晶、 ϵ 相とも呼ぶ)、R 相 (菱面体晶、 δ 相とも呼ぶ) および Laves 相 (六方晶、 λ 相とも呼ぶ) の 4 種の金属間化合物が存在することが明らかになっているが、Fe-Cr-Mo 3 元系の金属間化合物についてはまだ不明点が多い。Fig.2 および Fig.3 はそれぞれ Fe-Cr-Mo 3 元系の 1523 K および 1173 K における等温断

面図を示したものである⁽⁸⁾。Fig.2 によると、1523 K において、Fe-Cr-Mo 3 元系に、 σ 相、 μ 相と χ 相 (Chi 相、複

Fig.1 Fe-Mo binary system, after Ref. (7).

* 室蘭工業大学研究生 (大連鉄道学院材料工芸系講師) (Research Student, Muroran Institute of Technology, Muroran; on leave from Material Engineering Department, Dairen Railway Institute, Dairen, People's Republic of China)

** 室蘭工業大学金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

Fig.5 Phase boundaries determined from Fe-(0-15)%Cr-(40-60)%Mo alloys heated at 1523 K for 10.8 ks.

粉末にして、X線回折を行った結果を Fig.5 に示す。μ相の存在することは予想通りであるが、Fe-(52~58)%Mo合金のX線回折パターンにはμ相の回折線のみが認められることから、μ相中のMo含有量の範囲がFe-Mo系状態図に示された組成⁽⁷⁾より広く、約52~58%で、Fe-Cr-Mo系に示された組成⁽⁸⁾に近いと考えられる。しかし3元系μ相中のCr含有量は従来の結果⁽⁸⁾より少なく、5%以下で、μ相の領域も縮小している。また、σ相が存在することは当然であるが、R相が3元系に張り出して、μ相とσ相の間の組成域に存在することが本研究によって確認された。典型的なR相のX線回折データは Table 1 に示され、Fe-Mo系⁽⁷⁾およびCo-Cr-Mo系⁽¹²⁾のR相のそれと同じである。すなわち、1523 Kにおいては、Fe-Mo系のR相はまだ安定に存在するので、R相はFe-Mo 2元系からFe-Cr-Mo 3元系に広がっている。R相中のCr含有量は0~10%で、また、Crの添加によって、Mo含有量の範囲もFe-Mo系のR相のそれより多少拡大し、46~52%程度である。Fig.5に示されたのは10.8 ks加熱した後の結果であるが、その中のいくつかの試料を43.2 ksの加熱後についても調べた結果、10.8 ksのそれと同じであることがわかった。従って、Fig.5はほぼ平衡に達した後の結果を示すものと考えられる。

Fig.6は第1グループの試料を1323 Kで180 ks加熱して得られた結果である。この温度で、μ相は高Cr濃度の方へ少し広がり、σ相領域は高Cr濃度の方へ大きく移動したため図には記載できない。R相はこの温度でFe-Mo系には存在しないが、Fe-Cr-Mo系には存在する。R相域は1523 Kに比べて大分高Cr高Mo側に広がっている。この温度では後述のように、λ相も安定に存在する(Fig.10)ので、μ相、σ相、R相、λ相の4つの金属間化合物が存在することが判明した。この温度でμ相はFe-Mo 2元系に等温断面図上で繋がっているが、σ相、R相、λ相は3元系のみが存在する。

Table 1 X-ray diffraction data on R phase⁽¹²⁾ (R_{calc}) calculated for Co-Cr-Mo system and R phase (present work, R_{obs}), ρ phase⁽¹⁰⁾ (ρ_{obs}), N phase⁽¹³⁾ (N_{obs}) observed in Fe-Cr-Mo system.

R_{calc}		R_{obs}		ρ_{obs}		N_{obs}	
d (nm)	I	d (nm)	I	d (nm)	I	d (nm)	I
0.23436	18.4	0.236	w	0.2351	15	0.236	m
0.23042	11.0	0.231	w	0.2310	10	—	—
0.22535	6.8	0.226	vw	0.2258	8	—	—
0.21862	78.4	0.220	s	0.2189	100	0.215	s
0.21700	84.0	0.218	s	0.2176	80	—	—
—	—	—	—	0.2151	6	—	—
0.21152	70.5	0.213	s	0.2122	80	0.210	ms
0.20618	62.2	0.208	ms	0.2069	59	0.204	ms
0.20163	46.5	0.203	ms	0.2020	48	—	ms
0.20029	51.4	0.201	s	0.2003	76	0.199	—
0.19782	36.9	0.199	ms	0.1984	41	0.195	m
0.19639	28.8	0.198	ms	0.1971	22	—	—
0.18913	12.6	0.190	m	0.1896	30	0.188	m
—	—	0.186	vw	0.1860	9	—	—
0.17778	—	0.178	w	0.1784	15	0.177	wm
0.17760	16.2	—	—	—	—	—	—
—	—	0.174	vw	0.1742	8	—	—
—	—	—	—	0.1505	5	—	—
—	—	—	—	0.1479	6	—	—
0.14251	8.0	0.143	vw	0.1430	7	0.143	vw
—	—	—	—	0.1420	4	—	—
—	—	—	—	0.1414	5	—	—
—	—	—	—	0.1392	5	—	—
—	—	—	—	0.1383	3	—	—
0.13741	—	0.137	w	0.1373	15	0.137	wm
0.13662	9.5	—	—	0.1368	11	—	—
0.13520	0.9	0.135	vw	0.1351	9	0.134	w
0.13071	1.0	0.131	w	—	—	0.132	w
0.12903	6.3	0.130	mw	0.1304	14	0.129	wm
0.12778	—	0.1284	m	0.12903	31	—	—
0.12760	1.4	—	—	0.12896	25	—	—
—	—	—	—	0.12827	6	—	—
0.12745	20.3	0.1279	m	0.12785	29	0.1275	wm
0.12705	15.4	0.1260	mw	0.12728	28	—	—
0.12556	1.3	—	—	—	—	—	—
0.12514	22.7	0.1247	m	0.12555	30	0.1255	ms
0.12400	12.6	—	—	0.12451	13	0.1240	wm
0.12286	23.7	0.1232	mw	0.12403	29	0.1225	m
—	—	—	—	0.12331	7	—	—
0.12130	12.1	0.1218	w	0.12289	28	—	—

Fig.6 Phase boundaries determined from Fe-(0-15)%Cr-(40-60)%Mo alloys heated at 1323 K for 180 ks.

1323 Kでの測定結果より、Fe-Cr-Mo系中のR相域の下限温度はFe-Mo系R相のそれより大分低いことがわかったが、それがどの程度まで低下するかを調べる必要がある。ここで注意すべきことは、温度の低下につれて、R相

Fig.7 Effect of Cr on the equilibrium relationship in 16%Mo alloys. Open circles mean the alloy composition and heat-treating temperature.

Fig.8 Microstructure of R phase in Fe-16%Mo-6%Cr alloy aged at 1223 K for 1.08 Ms.

から低温相への相変態も極めて遅くなってきて、加熱時間の不足のため、高温のR相が残留するおそれがあることである。そこで、R相域の下限温度を調べるために、溶体化された第3グループの試料を用いて等温時効を行った。1273 K, 1223 K, 1203 K, 1173 K, 1123 K, 1053 Kでそれぞれ720 ks, 1.08 Ms, 1.44 Ms, 2.16 Ms, 3.6 Ms, 10.8 Ms時効した後、電解抽出残渣をX線回折で調べ、Fig.7に示す結果を得た。この結果は、Raynorらの推定した80%Fe濃度における断面状態図⁽¹⁴⁾とよく一致する。Fig.7に示すように、R相は5%Crで1223 K以上、6~7%Crで1203 K以上で析出し、これらの温度以下では、R相の代わりにLaves相が析出した。Fe-16%Mo-6%Cr合金中に析出したR相はFig.8に示すように、母相の粒界に沿う粗大な粒子と粒内の4角形の粒子の形態をしている。EPMAで分析したところ、粒界と粒内のR相の組成は共に41.5% Mo, 5.4%Crであった。以上の結果により、Fe-Cr-Mo3元系のR相域の下限温度は約1200 Kであると結論された。

2. X相について

Fig.4に示す第2グループの試料を1473 Kで36 ks加熱後急冷し、X線回折で分析した結果をFig.9に示す。McMullinら⁽¹³⁾および武田ら⁽⁹⁾の研究によると、Fe-Cr-Mo系におけるX相のおよその組成は52%Fe-28%Mo-20%Crで、その存在温度範囲は凝固直後の1673 K前後から873 Kまでである。従って、Fig.9に点線で囲まれた領域は、1473 KでX相単相域のはずであるが、予想に反して、X線回折で調べたところ、この組成領域の析出相は格

Fig.9 Phase boundaries determined from the 2nd group alloys heated at 1473 K for 36 ks, showing no X phase at this temperature.

Fig.10 Phase boundaries determined from the 2nd group alloys heated (a) at 1453 K for 43.2 ks and (b) at 1323 K for 288 ks.

子常数 $a=0.897$ nm, $c=0.467$ nm, $c/a=0.521$ の正方晶 σ 相であることがわかった。また、その他の組成領域においても、Fig.5 および Fig.9 に示すように、1473 K および 1523 K で χ 相は存在しないことがわかった。

しかし、Fig.6 に示したように、より低い温度域 (1323 K) において χ 相が確かに存在する。そこでこの χ 相が安定に存在する温度域を確かめるために、第 2 グループの試料を 1273~1473 K の各温度で種々の時間加熱し、急冷した後 X 線回折で調べた。得られた結果を Fig.10 に示す。1453 K (Fig.10 (a)) において χ 相域は、R 相域、 σ 相域および α 相域の間に位置する。温度の低下につれて、 χ 相自身の組成範囲も広がり (Fig.10 (b))、1323 K での χ 相の組成は Fe-28%Mo-15%Cr を中心に、Mo 含有量は 25~32%、Cr 含有量は 9~22% 前後となる。また、後述のように χ 相は低温まで安定であることもわかった。 χ 相中の Cr 含有量の下限は約 9% で、これは EPMA の分析結果 (Table 2) と一致する。

ある温度で χ 相が存在するかどうかについては、加熱時間によりさまざまな結果が得られる⁽¹⁵⁾。これは実際に所定の熱処理により平衡状態に達したか否かの問題である。従って、Fig.9 と Fig.10 に示された結果は平衡状態の結果であるか否かを確かめる必要がある。これについて本研究は次の実験を行った。Fe-30Mo-20Cr 合金が 1323 K で 288 ks 加熱によりすでに χ 相になった状態を X 線回折で確認した後、再び 1473 K で 36 ks 加熱した。この熱処理により、1323 K で得られた χ 相は全部 σ 相に戻ったことが X 線回折結果からわかった。これより、 χ 相は 1473 K 以上の温度域で存在しない、すなわち Fig.9 と Fig.10 に示されたのは平衡状態の結果であると考えられる。

以上の結果は、Fe-Cr-Mo 系の χ 相が 1473 K 以上の温度範囲には存在しないことを示すと共に、 σ 相がもっと広い組成領域にわたって存在することを示している。

3. Laves 相について

Fe_2Mo および $(\text{Fe,Cr})_2\text{Mo}$ Laves 相は、ほかの金属間化合物と異なり、比較的低い温度で生成するので、平衡に達するには時間がかかることがこの相の存在範囲を決定する上で 1 つの難点となっている。もう 1 つの難点は、第 3 グループ試料の時効中に、R 相が中間相として析出することである。この中間相の存在はこれ迄には明らかにされていなかったもので、析出相の判別を困難にする原因の 1 つになったと考えられる。Fig.11 は Fe-16%Mo 合金を 1123 K で 10.8 ks および 1.8 Ms 時効して得られた析出物の X 線回折パターンである。後者は確かに従来言われている Laves 相の回折パターンと一致する。10.8 ks 時効のパターンは 1.8 Ms 時効のそれと比較すると、互いに多くの共通点があるにもかかわらず、これは Laves 相ではなくて、菱面体晶の R 相であることがわかった。同じ条件で時効した Fe-16%Mo-5%Cr 合金中の析出物の回折パターンも

Fig.11 X-ray diffraction patterns from residual precipitates of Fe-16%Mo alloy aged at 1123 K for (a) 10.8 ks and (b) 1.8 Ms.

Fig.11 に示すものと同じである。この中間相 R 相についての詳細は別に報告する。本研究においては、Fe-Cr-Mo 系における Laves 相の範囲を調べることを目的とするため、中間過程を過ぎた安定状態について言及する。

1123 K の時効には、時効時間として、360 ks, 1.08 Ms および 3.6 Ms が採用された。抽出残渣を X 線回折で調べたところ、1.08 Ms と 3.6 Ms の結果は同じであるので、3.6 Ms の時効によりほぼ平衡に達したと考えられ、また、析出物の Laves 相も χ 相も安定相であると考えられる。以下 3.6 Ms の結果を示す。

Fe-16%Mo 合金およびそれに 5~10%Cr を添加した合金を 1123 K で 3.6 Ms 時効して得られた組織を Fig.12 に示す。Fe-16%Mo 合金には、3 種類の形の析出物がある。すなわち、粒界および粒内の大きな粒状析出物、母相のある結晶面に沿って析出した板状析出物、そして粒内の細粒状析出物である。抽出残渣を化学分析したところ、Mo 含有量は 47.3% で、これらの析出相はすべて Fe_2Mo Laves 相であることが確認された。5%Cr を添加しても析出相の種類に変化はないが、大粒状析出物も板状析出物もより大きくなる。7.5%Cr を添加すると、大きな塊状析出物が析出する。抽出残渣の回折パターンを Fig.13 に示すが、析出物は Laves 相と χ 相であり、母相の α 相と合わせて、1123 K では α 相、Laves 相、 χ 相の 3 相が共存する。10%Cr を添加した合金には非常に大きな粒状析出物 (χ 相) のみが析出する。Fe-16%Mo-5%Cr および Fe-16%Mo-7.5%Cr 合金中の母相および析出物の組成を EPMA で分析した結果を Table 2 に示す。これによると、Laves 相への Cr 固溶限は約 5% と考えられる。また、 χ 相中の Cr 含有量の最小限は約 9% である。この組成は前述した χ 相の組成と一致し、従来の研究結果⁽⁹⁾⁽¹³⁾より 4~5% ほど低い。

以上の組織観察、X 線回折および組成分析結果をまとめ

Fig.12 Microstructures of (a) Fe-16%Mo, (b) Fe-16%Mo-5%Cr, (c) Fe-16%Mo-7.5%Cr and (d) Fe-16%Mo-10%Cr alloys aged at 1123 K for 3.6 Ms.

Fig.13 X-ray diffraction pattern for residual precipitates of Fe-16%Mo-7.5%Cr alloy aged at 1123 K for 3.6 Ms.

Table 2 EPMA analyses of Fe-16%Mo-5%Cr and Fe-16%Mo-7.5%Cr alloys aged at 1123 K for 3.6 Ms. (in mass%)

Alloy	Matrix			Laves phase			χ phase		
	Fe	Mo	Cr	Fe	Mo	Cr	Fe	Mo	Cr
Fe-16%Mo-5%Cr	89.3	6.32	4.62	49.7	46.7	3.56			
Fe-16%Mo-7.5%Cr	88.5	5.86	6.49	49.9	46.7	5.15	64.6	27.4	8.76

て Fig. 14 に示す。ただし、Fe-Mo 2 元系中の α 鉄への Mo の固溶度については、高ら⁽¹¹⁾の測定したデータを使用した。 $(\alpha + \text{Laves})$ 2 相領域は 6%Cr 付近まで広がっており、また、この 2 相領域に隣接して $(\alpha + \text{Laves} + \chi)$ 3 相領域が存在することは興味深い。これは、後述の α 相、 μ 相、Laves 相と χ 相の隣接関係に対して重要な意味を持っている。

時効温度の低下につれて、この $(\alpha + \text{Laves})$ 2 相領域はさらに高 Cr 側へ広がる (Fig. 15)。1053 K-10.8 Ms 時効すると、Fe-16%Mo-5%Cr 合金のみならず、Fe-16%Mo-

Fig.14 Phase boundaries determined from the 3rd group alloys aged at 1123 K for 3.6 Ms.

Fig.15 Effect of temperature on the $\alpha + \text{Laves}$ two-phase region in Fe-Cr-Mo system.

7.5%Cr 合金にも Laves 相のみが析出する。しかし、同じ組成の試料を 953 K で 10.8 Ms 時効しても中間相 R 相がそ

のまま残っており、この温度で実測されたのは $(\alpha+R)$ 2 相領域および $(\alpha+R+\chi)$ 3 相領域である。比較的高い温度の 1123 K および 1053 K の時効析出結果から見ると、この温度でも長時間時効すると、R 相は安定相である Laves 相に置き換えられると推定できる。953 K での $(\alpha+Laves)$ 2 相領域の境界線については、10.8 Ms 時効して実測した $(\alpha+R)$ 2 相領域および $(\alpha+R+\chi)$ 3 相領域の境域から決定し点線で示した。ただし、 χ 相の析出前にも中間相 R 相が析出するので、この境界線は多少ずれる可能性がある (χ 相の析出前に中間相 R 相が析出することについても別に報告する)。

4. 高温領域および低温領域の等温断面図

本研究で得られた各金属間化合物の存在温度範囲と組成範囲に関する結果と以前の結果とを総合して、高温領域と低温領域の等温断面図を提示する。

Fig.16 に Fe-Cr-Mo 系の 1523 K での等温断面図を示す。Fig.2 と比較すると、2 つの特徴がある。それは、R

Fig.16 Isothermal section of Fe-Cr-Mo ternary system at 1523 K.

Fig.17 Isothermal section of Fe-Cr-Mo ternary system at 1123 K.

相が Fe-Mo 2 元系から Fe-Cr-Mo 3 元系に張り出したことと、 χ 相が存在しないことである。3 元系の R 相は Fe-Mo 2 元系に繋がり、 μ 相と σ 相の間に位置する。R 相の存在により、 σ 相の組成範囲はあまり変わらないが、 μ 相の組成領域は大幅収縮してしまう。その原因は、従来は R 相と μ 相の区別ができなくて、共に μ 相としたせいであろう。また、この温度で、 χ 相の消失により、 σ 相はもっと広い組成範囲にわたって存在することが明らかになった。

Fig.17 は 1123 K の等温断面図で、図中の $(\alpha+Laves+\chi)$ 3 相域は構成する 3 相の組成分析値すなわちターミナル組成を結び決定した。これにおける主な問題点は、Laves 相域の広がり方および μ 相、 χ 相、Laves 相と α 相との間の繋がり方である。本研究は、Fe-Cr-Mo 系における Laves 相は従来言われているよりも高 Cr 範囲にも存在することを確認した。この温度で Fe 隅には、 α 相の外に、 μ 相、Laves 相および χ 相が存在するが、これらの相領域の繋がり方については議論が分かれていた。多くの研究者は、 μ 相と α 相が直接繋がり、この隅に $(\alpha+\mu+\chi)$ 3 相域か⁽⁸⁾、 $(\alpha+Laves+\mu)$ および $(\alpha+\mu+\chi)$ 3 相域か⁽¹⁴⁾が存在するとしている。しかし、本研究の結果と Bechtoldt ら⁽¹⁰⁾の結果を総合すると、 $(\alpha+Laves)$ 2 相域および $(\alpha+\chi)$ 2 相域の間に $(\alpha+Laves+\chi)$ 3 相域があるため、低温領域で μ 相と α 相とは直接隣接することはできず、その代わりに、Laves 相と χ 相とが繋がって、 $(\alpha+Laves+\chi)$ および $(\chi+\mu+Laves)$ 3 相域が存在すると考えられる。

IV. 考 察

以上述べたように、本研究は広い組成の合金を用い、種々の温度について Fe-Cr-Mo 3 元系における金属間化合物の存在する温度範囲および組成範囲を調べたものである。以下の点が従来の結果と異なる。(1) R 相は Fe-Cr-Mo 系にも張り出し、その生成温度範囲は Cr の添加により大幅低下すること。(2) Fe-Cr-Mo 3 元系の化合物 χ 相は 1473 K 以上の温度範囲には存在しないこと。(3) $(Fe,Cr)_2Mo$ Laves 相の存在する組成領域も高 Cr 側へ広がること。この相違の原因については、既に Raynor と Rivlin⁽¹⁴⁾が指摘しているように、Fe-Cr-Mo 系について数多くの研究がなされた時点においては、Fe-Mo 系の状態図が確定していなかったため、Fe-Cr-Mo 系についても正確な結果は得られなかったためであると考えられる。Fe-Mo 2 元系における R 相や Laves 相が発見されたので⁽⁷⁾、これを基として、Fe-Cr-Mo 3 元系についても再検討する必要がある。 χ 相の温度範囲および Laves 相の組成範囲については、上述のように、既に明らかになったが、ここで R 相についての検討を行う。

R 相が Fe-Cr-Mo 3 元系に張り出すことはいままで確認されなかったが、その可能性については種々議論されてき

た。始めに, Dyson ら⁽⁵⁾と Hughes ら⁽⁶⁾は, 12%Cr-6%Mo-10%Co-0.1%C 鋼の 923~973 K の時効析出挙動を調べ, 37.9Fe-20.1Cr-40.3Mo-1.6Co (mass%) 組成の R 相が析出したと報告した。これより, Hughes らは Fe-Cr-Mo 系にも R 相が存在し, また, R 相の組成範囲も上述の通りであると指摘した。しかし **Table 3** に示すように, Hughes らの提案した R 相と Fe-Mo 系の R 相とを比べて見ると, 温度範囲も組成も大分違うから, 両者が同一と判定する根拠は薄い。また, Hughes らの使用した試料には約 10% の Co が含まれているので, 析出した R 相にも Co が含まれている。この相に対する Co の影響はほとんど議論されていない。

Table 3 Data on R phase in Fe-Mo and Fe-Cr-Mo systems.

Source	Alloy (mass%)	Temperature range (K)	Chemical composition of R phase (mass%)
Sinha, <i>et al.</i> ⁽⁷⁾	Fe-Mo alloy	1523-1753	50Fe-50Mo
H. Hughes, <i>et al.</i> ⁽⁶⁾	0.11C-0.51Mn-0.26Si-11.5Cr-6.05Mo-9.40Co steel	923-973	37.9Fe-20.1Cr-40.3Mo-1.7Co
Present Work	Fe-Cr-Mo alloy	1203-1723	Fe-(0-15)Cr-(42-55)Mo

近年, Raynor ら⁽¹⁴⁾は再び, Fe-Cr-Mo 系の R 相に関する考察を行った。彼らは, 今までの研究結果を総括して, R 相が Fe-Cr-Mo 系にも張り出すと論述したが, 実証はされていない。

以上のように, Fe-Cr-Mo 系の R 相についての確認はなかったが, 類似の組成域および温度域には, ρ 相および N 相が存在するとの報告がなされた。

Goldschmidt⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾は, Fe-Cr-Mo 系状態図を調べ, 始めに, 873 K の低温度域には 3 元化合物 N 相が存在すると報告した。後には, 1273 K から 1673 K での高温度域にも N 相が存在するとしている⁽¹⁵⁾。N 相の結晶構造は不明だとしているが, N 相の組成は約 50%Fe-40%Mo-10%Cr で, μ 相と λ 相の間に位置することを指摘した。彼の実測した N 相の回折パターン (Table 1) と Fe-Mo 系 R 相のそれと比較して見ると, 両者はほとんど同じであるが, 少々ずれる部分もある。従って, このパターンは R 相であるとする考え方⁽¹³⁾もあるし, R 相ではないとする考え方⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾もあった。本研究では, Fe-Cr-Mo 系には, 高温度域に安定相 R 相, 低温度域に中間相 R 相が存在することを見出した。高温度域の R 相の回折パターンについては, Table 1 に示すように, 確かに問題はないが, 温度が下がると, R 相の回折パターンもぼけていって, 2, 3 本のピークが重なっている部分もあり, 低温度域の中間相 R 相の回折パターンは多少ずれることがある。この結果から, Goldschmidt の提

出した高温度域の N 相は安定相 R 相, 低温度域の N 相は中間相 R 相であると思われる。

Bechtoldt らは⁽¹⁰⁾, Fe-Cr-Mo-Ni および Fe-Cr-Mo 合金系の状態図を調べ, Fe-Cr-Mo 系には ρ 相が存在すると報告した。結晶構造はやはり不明だとしているが, X 線回折パターンは Co-Cr-Mo 系における R 相のそれと似ていることも報告している。 ρ 相の組成域はやはり μ 相, λ 相と σ 相の間に位置して, (40~51)%Fe-(44~50)%Mo-(5~10)%Cr 前後である。またこの ρ 相は高温からほぼ 1223 K まで安定であることも指摘した。Table 1 は Bechtoldt ら⁽¹⁰⁾の実測した ρ 相の回折パターン, Komura ら⁽¹²⁾の計算した Co-Cr-Mo 系の R 相の回折パターンおよび本研究で実測した Fe-Cr-Mo 系の R 相の回折パターンを示す。これによると, Bechtoldt らの提出した ρ 相は確かに R 相であることが判明した。しかし彼らの報告が行われた時点では, まだ Fe-Mo 系の R 相が検出されていなかったのも, ρ 相の組成域, 温度域には不確かな点が存在する。これに対して本研究においては, 1123 K から 1573 K までの各温度において調べ, Fig. 5~7 に示す結果を得た。この結果によると, R 相は, 1473 K 以上の温度域では, Fe-Mo 2 元系から Fe-Cr-Mo 3 元系に広がるが, 1203~1473 K の温度域では, 3 元金属間化合物となる。また, R 相の安定に存在する温度領域についても, Fe-Mo 系の 1723 K から Fe-Cr-Mo 系の 1203 K までであると見られ, この下限温度は ρ 相の安定する下限温度と一致する。

V. 結 論

本研究は, X 線回折, 組織観察および EPMA 分析を用い, 広い組成の合金について, Fe-Cr-Mo 3 元系における金属間化合物の存在する組成範囲および温度範囲を調べ, 次の結果を得た。

(1) Fe-Cr-Mo 3 元系の 1523 K において λ 相は存在せず, そのかわり R 相は, Fe-Mo 2 元系化合物が 3 元系内に張り出していることを明らかにした。この R 相は, 1473 K 以上の温度範囲では Fe-Mo 系の R 相に繋がるが, 1203~1473 K では, Fe-Cr-Mo 系のみに存在する。

(2) λ 相は約 1453 K 以下の温度範囲では安定であるが, それ以上の温度範囲では σ 相, R 相, α 相に分解する。

(3) σ 相は従来考えられていた組成範囲より広い範囲にわたって存在する。

(4) Laves 相域は従来言われているよりも高 Cr 濃度範囲 (例えば 1123 K で (α +Laves) 2 相域は約 6%Cr) まで存在し, 温度の低下につれてこの範囲はさらに高 Cr 側へ広がる。Laves 相への Cr の固溶度は, 1123 K ではほぼ 5% で, 温度が下がると, 少々上がる可能性がある。

終りに EPMA による分析についてご指導ご援助いただいた新日本製鉄㈱中央研究本部室蘭技術研究部 沢井 厳氏, 松本誠二氏に感謝いたします。

文 献

- (1) 鈴木朝夫：鉄と鋼, **59**(1973), 822.
- (2) 朝倉健太郎, 藤田利夫, 三宅英徳：鉄と鋼, **69**(1983), 2038.
- (3) F.L.VerSnyder and H.J.Beattie, Jr.: Trans. ASM, **47**(1955), 212.
- (4) 沢谷 精, 南野 繁, 森川博文：鉄と鋼, **65**(1979), 1194.
- (5) D.J.Dyson and S.R.Keown: Acta Met., **17**(1969), 1096.
- (6) H.Hughes and S.R.Keown: J.Iron Steel Inst., **206**(1968), 275.
- (7) A.K.Sinha, R.A.Buckley and W.Hume-Rothery: J.Iron Steel Inst., **205**(1967), 191.
- (8) *Metals Handbook*, 8th edition, ASM, **8**(1973), 303, 421.
- (9) 武田修三, 湯川夏夫：日本金属学会誌, **21**(1957), 275.
- (10) C.J.Bechtoldt and H.C.Vacher: J.Res.Nat.Bur. Stand., **58**(1957), 7.
- (11) 高 武盛, 西沢泰二：日本金属学会誌, **43**(1979), 118.
- (12) Y.Komura, W.G.Sly and D.P.Shoemaker: Acta Cryst., **13**(1960), 575.
- (13) J.G.McMullin, S.F.Reiter and D.G.Ebeling: Trans. ASM, **46**(1954), 799.
- (14) G.V.Raynor and V.G.Rivlin: Int. Met. Rev., **29**(5)(1984), 329.
- (15) H.J.Goldschmidt: Metallurgia, **56**(1957), 17.
- (16) H.J.Goldschmidt: Iron and Steel Inst. Special Report, (1951), No.43, 249.
- (17) H.J.Goldschmidt: Trans. ASM, **46**(1954), 807.