Fe-Mo-Ni 3 元系高 Ni 合金のスピンノーダル分解と Ni₃Mo 相の析出領域

佐藤 茂夫* 漆原富士夫* 鈴木 朝夫**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 4 (1992), pp. 384-389

Spinodal Decomposition of High Nickel Fe-Mo-Ni Ternary Alloy and Precipitation Region of Ni₃Mo Phase

Shigeo Sato*, Fujio Urushihara* and Tomoo Suzuki**

Phase decomposition and precipitation of the Ni₃Mo phase in high Ni Fe-Mo-Ni ternary alloys were investigated by means of transmission electron microscopy and hardness measurement. The results obtained are as follows: In Fe-14 at%Mo-14 at%Ni alloy, a modulated structure can be seen at the aging temperature below 823 K. At 773 K, a Mo-rich zone of the modulated structure changes into a bcc η phase with the progress of decomposition. A stable λ phase ((Fe, Ni)₂Mo) appears after precipitating the η phase. This aging process is analogous to the case of the Fe-20at%Mo alloy. At 673 K, the λ phase is directly formed in the interface of the Mo-rich zone and the Mo-poor zone. At 623 K, Ni₃Mo phase precipitates in the Mo-poor zone of the modulated structure.

The Ni₃Mo phase is observed in Fe-2 at%Mo-Ni alloys containing more than 16 at%Ni and in Fe-14 at%Mo-Ni alloys containing more than 10 at%Ni. The precipitation region of the Ni₃Mo phase at 623 K has been obtained as shown in Fig. 10.

(Received September 10, 1991)

Keywords: iron-molybdenum-nickel alloy, modulated structure, spinodal decomposition, Ni₃Mo phase

I. 緒 言

マルエージ鋼の析出相についてはこれまでに数多くの研究がなされ、結晶構造や析出の特徴などが明らかになっている⁽¹⁾⁽²⁾。Mo 濃度の高い高強度のマルエージ鋼に関して、尹らは 8%Ni-20%Co-14%Mo (mass%) 合金に変調構造状の組織とサテライトを認め、この合金にスピノーダル分解が起こることを示唆しているが、Ni₃Mo 相の析出は認められないと報告している⁽³⁾。一方、小川らは 10%Ni-18%Co-14%Mo (mass%) 合金について、変調構造状の組織は認められず、Ni₃Mo 相と Fe₂Mo 相の析出だけを確認している⁽⁴⁾。このような相分解機構や析出相の相違をきちんと説明するには 3 元系および 4 元系のスピノーダル領域や Ni₃Mo 相の析出領域などを明らかにしておく必要がある。著者らは Fe-Mo-Ni 3 元合金系のスピノーダル領域、核形成-成長機構によるゾーン形成領域および金属間化合物相の直接析出領域などについて Fe 側の bcc 領域全体にわたって調べ、その結果を前報にて報告した⁽⁵⁾。今回さらに、スピノーダル分解を起こす合金のうち Ni 濃度の

高いものにおいて、時効温度が低い場合には変調構造組織中に Ni₃Mo 相が共存するようかなり特異な組織が形成されることがわかった。本報ではその詳細を報告するとともに Fe-Mo-Ni 3 元系内での Ni₃Mo 相の析出領域についても調べた結果を報告する。

II. 試料および実験方法

本実験に用いた合金試料は Mo 量を 2~14 at%, Ni 量を 4~24 at% の範囲としたもので、Fig. 10 中に○印や△印などの記号で示した。各試料の溶解は電解鉄、モリブデン線、電解ニッケルを原材料とし、アルゴンアーク溶解炉により作製した。これらの試料についての化学分析は行っていないが、溶解による質量の減少が極めて小さいことから、いずれもほぼ配合組成どおりの合金とみなすことができる。また、溶製したインゴットは熱間圧延により所定の板状試験片とし、これを 1173~1673 K の温度範囲にて溶体化加熱後水食塩水中に焼き入れした。焼き入れ組織は 8 at%Mo-8 at%Ni, 10 at%Mo-10 at%Ni, 12 at%Mo-12 at%Ni の各合金および 14 at%Mo 系の各合金がフェライ

* 日本工業大学機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Nippon Institute of Technology, Miyashiro-machi, Saitama)

** 東京工業大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

ト相を示し、その他はすべてマルテンサイト相である。時効処理は 623~773 K の温度範囲にてソルトバスを用いて行った。これらの各試料についてビッカース硬さ試験および透過電顕組織観察により時効過程の変化を調べた。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 高 Mo 高 Ni 合金の相分解過程の時効温度による変化

Fig. 1 はフェライト組織の 14 at%Mo-14 at%Ni 合金 (以下 14Mo-14Ni 合金のように略す) を 623~773 K の各温度で等温時効した場合の時効硬化曲線である。いずれの時効温度においても時効初期の硬化はスピンノーダル分解によるものである。また、時効温度としてはかなり低温の 623 K においても非常に緩やかであるが顕著な硬化が認められる。さらに、14Mo-12Ni 合金についてもほぼ同様な時効硬化曲線が得られる。

Fig. 2 は 14Mo-14Ni 合金と 14Mo-12Ni 合金の等温時効硬化曲線において HV600 に到達する時間と時効温度との関係をアレニウスプロットしたものである。いずれも非常によい直線関係が得られ、この直線の傾きより求めたみかけの活性化エネルギー値は約 264 kJ/mol となる。この値は Fe-Mo 2 元系合金の α 相中の拡散の活性化エネルギー値の 251 kJ/mol とほぼ一致する⁽⁶⁾。

Fig. 3 は 14Mo-14Ni 合金を 773 K で時効した場合の電

Fig. 1 Changes in Vickers hardness of Fe-14Mo-14Ni alloys during aging at various temperatures.

Fig. 2 Arrhenius plots between temperature and aging time at HV600 of Fe-14Mo-14Ni alloy and Fe-14Mo-12Ni alloy.

Fig. 3 TEM microstructures and (002) reflection spots of Fe-14Mo-14Ni alloy aged at 773 K for (a) 72 s, (b) 3.6 ks, (c) 72 ks and (d) 360 ks.

頭組織とその(002)回折スポットである。72 s 時効状態の (a)では淡いコントラストがみられ、電子回折像の(002)スポットにはサテライトが観察される。3.6 ks 時効状態の

(b)では変調構造組織がみられ、電子回折スポットはサテライトの対称性がくずれストリーク状に変化している。(c)の 72 ks 時効状態では Mo rich zone は bcc 構造の η 相

Fig. 4 TEM microstructures, (002) reflection spots and electron diffraction pattern of Fe-14Mo-14Ni alloy aged at 673 K for (a) 36 ks, (b) 720 ks and (c), (d) 3.6×10^4 ks.

Fig. 5 TEM microstructures, (002) reflection spots and electron diffraction patterns of Fe-14Mo-14Ni alloy aged at 623 K for (a), (b) 227 ks, (c), (d) 720 ks and (e), (f) 1.8×10^4 ks.

へと移行する．電子回折像では(b)の回折スポットのストリークの尾のあたりの位置に η 相の新たなスポットが出現している．写真中の[110]方向に発達している黒い筋目の組織が η 相で，ひとでのような形状をしたものが平衡相である λ 相 ($(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Mo}$) である．360 ks 時効した(d)では η 相はほぼ消失し，全面に λ 相が出現している．こうした時効過程は Fe-20Mo 2 元合金の場合と全く同じである⁽⁷⁾⁽⁸⁾．なお，さらに長時間時効すると Ni 濃度の高い Fe-Ni 側の γ 相が出現し，最終安定相の $\alpha + \gamma + \lambda$ の 3 相平衡状態に到達する．

Fig. 4 は同じく 14Mo-14Ni 合金を 673 K で時効した場合の電顕組織とその電子回折像である．36 ks 時効状態の(a)では非常に細かいストライエーションとともに明瞭なサテライトが観察される．(b)の 720 ks 時効状態ではストライエーションはさらに明瞭になるが，サテライトの対称性はくずれストリーク状に変わる．また， 3.6×10^4 ks 時効状態では硬さの変化は Fig. 1 にみられるようにごくわずかな軟化がみられる程度で約 HV810 という高い硬さ値を維持している．(c)はこの時効段階の組織で，変調構造状の組織を呈している．(d)は(c)の電子回折像で，指数付けした回折スポットはマトリックスからのもので，そのほかに観察されるスポットは λ 相からのものである．マトリックスの回折スポットはストリークを有しており，また η 相は形成されていない．Fig. 3 で示したように 773 K での時効過程では，Mo rich zone が η 相へ移行してから λ 相が形成されたが，673 K では Mo rich zone から η 相へ移行する以前に λ 相が形成される．なお，この λ 相は非常に微細で形成の場所や形状は暗視野像観察では確認できなかった．したがって，この λ 相がどのように出現してくるのかははっきりしないが，773 K の場合から推定すると Mo rich zone と Mo poor zone の界面に新たに形成されると考えられる．

Fig. 5 は同じく 14Mo-14Ni 合金を 623 K で時効した場合の電顕組織とその電子回折像である．(b)，(d)，(f)に示した電子回折像は露出を強くしてあるため，マトリックスの回折スポットに出現しているサテライトがつぶれてしまっているのので，露光を押さえた写真から得た(002)回折スポットのサテライトを(a)，(c)，(e)に示した．これより，227 ks 時効した場合には(a)に示すように淡いコントラストとサテライトだけが観察される．しかし，Fig. 1 において硬さの増加がより顕著になる 720 ks 時効段階では(d)のようにサテライトの他に Ni_3Mo 相の回折スポットも同時に出現している．(d)および(f)の回折像中指数付けしたものはマトリックスからの回折スポットで，そのほかのものが Ni_3Mo 相からの回折スポットである．この Ni_3Mo 相の回折スポットは 1.8×10^4 ks 時効した(f)ではさらに明瞭に観察される．サテライトの存在はスビノーダル分解によって形成された変調構造組織の存在を示すものであるから，この Ni_3Mo 相は変調構造組織中の Ni rich な部分，すな

わち Mo poor (Ni, Fe, rich) zone 中に形成されていると考えられる．また，14Mo-12Ni 合金，14Mo-10Ni 合金および 12Mo-12Ni 合金についても 623 K で時効を行った試料にはこの 14Mo-14Ni 合金と全く同様に Ni_3Mo 相の回折スポットとサテライトの共存が認められる．

Fig. 6 は Ni 量の異なる 14Mo 系の各合金を 623 K で

Fig. 6 Changes in Vickers hardness of Fe-14Mo-Ni alloys during aging at 623 K.

Fig. 7 TEM microstructure, (002) reflection spot and electron diffraction pattern of Fe-14Mo-8Ni alloy aged at 623 K for 3.6×10^4 ks.

等温時効したときの時効硬化曲線である。14Ni 合金や 12Ni 合金では Ni_3Mo 相の出現が認められる 720 ks 以降において他の合金に比べ硬化が著しくなっている。

Fig. 7 は 14Mo-8Ni 合金を 623 K にて 3.6×10^4 ks 時効したときの電顕組織とその電子回折像である。電子回折像のマトリックスの (002) の回折スポットにはサテライトが観察されるが、 Ni_3Mo 相の回折スポットは認められない。

以上のように、14Mo 系の 10~14Ni 合金や 12Mo-12Ni 合金などの高 Mo 高 Ni 合金ではスピノーダル分解の進行とともに変調構造組織が形成され、その Mo poor zone 中に Ni_3Mo 相の析出が起こり、硬さは増大する。この Ni_3Mo 相の析出に伴う硬化は、Mo poor zone 中の Mo 濃度が Ni_3Mo の析出によって低下し、これに伴い整合ひずみが増加するためと考えられる。

2. Ni_3Mo 相の析出領域

Fig. 8 は Ni 量の異なる 2Mo 系の各合金を 623 K で等温時効したときの時効硬化曲線である。20Ni 合金や 24Ni 合金では約 720 ks 時効以降硬化が著しくなるのに対し、8Ni 合金や 12Ni 合金ではこうした硬化は認められず、逆に 7.2×10^3 ks 以降から軟化する。

Fig. 9 は 2Mo-24Ni, 4Mo-20Ni および 10Mo-14Ni の各合金を 623 K で 3.6×10^4 ks 時効したときの電顕組織とその電子回折像である。(a) と (b) は 2Mo-24Ni 合金について [100] 方向から撮影したもので、マルエージ鋼にしばしば観察される針状の Ni_3Mo 相⁽⁹⁾が認められる。(c) は同じく 2Mo-24Ni 合金について [110] 方向から撮影した電子回

Fig. 8 Changes in Vickers hardness of Fe-2Mo-Ni alloys during aging at 623 K.

折像である。これらの Ni_3Mo 相の回折スポットは深町らの報告⁽¹⁰⁾、小川らの報告⁽⁴⁾および清水と岡本の報告⁽⁹⁾にあるものとよく一致している。また、2Mo-12Ni 合金にはこうした Ni_3Mo 相の回折スポットは観察されない。このことから Fig. 8 の 16~24Ni 合金にみられる硬化は Ni_3Mo 相の析出に起因するもので、12Ni 合金や 8Ni 合金には Ni_3Mo の析出はほとんど起こらないと考えられる。つぎに、(d) は 4Mo-20Ni 合金、(e) と (f) は 10Mo-14Ni 合金についての写真である。電子回折像から判断すると、どちらにも Ni_3Mo 相が析出している。深町らは 13Ni-15Co-10Mo (mass%) 合金⁽¹⁰⁾ について、また小川らは 10Ni-18Co-14Mo (mass%) 合金⁽⁴⁾ について、773 K で時効

Fig. 9 TEM microstructures and electron diffraction patterns of (a), (b), (c) Fe-2Mo-24Ni alloy, (d) Fe-4Mo-20Ni alloy and (e), (f) Fe-10Mo-14Ni alloy aged at 623 K for 3.6×10^4 ks.

Fig. 10 A precipitation region of Ni_3Mo phase at 623 K in the Fe-Mo-Ni ternary alloy system. (Triangles and circles represent martensitic alloys and ferritic alloys, respectively. Solid triangles and solid circles represent the alloys indicating electron diffraction pattern of Ni_3Mo phase.)

した試料に球状の Ni_3Mo 相を認めているが、本合金試料に出現する Ni_3Mo 相の形状については暗視野像観察の結果からは判定できなかった。

以上の各合金の組織観察の結果から、Fig. 10 に 623 K における Ni_3Mo 相の析出領域と整合スピンノードル線を示した。この整合スピンノードル線は 2 元系合金については宮崎らの報告を参考にし、3 元系合金については本実験結果を基にして推定したものである。図中の△印と▲印はマルテンサイト合金、○印と●印はフェライト合金である。▲印と●印は 623 K で 3.6×10^4 ks 時効した試料の電子回折像中に Ni_3Mo 相の回折スポットが観察されたものである。高 Ni 低 Mo のマルテンサイト合金に Ni_3Mo 相が析出することは従来よりよく知られていることであるが、本実験により高 Mo 高 Ni のフェライト合金にも Ni_3Mo 相が現れることを明らかにすることができた。

IV. 結 言

Mo 量が 2~14 at%, Ni 量が 4~24 at% の範囲の合金組

成をもつ Fe-Mo-Ni 3 元系合金について種々の温度で時効処理を施し、透過電顕組織観察およびビッカース硬さ試験によりその相分解挙動を調べ、以下のような結果を得た。

(1) 14 at% Mo-14 at% Ni 合金を 773 K で時効するとスピンノードル分解による変調構造組織が形成され、その後 Mo rich zone は bcc 構造の η 相へと移行する。さらに時効の進行に伴い平衡相の λ 相 ($(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Mo}$) が形成される。この相分解過程は Fe-20 at% Mo 2 元合金の場合と全く同じである。

(2) 14 at% Mo-14 at% Ni 合金を 673 K で時効した場合、Mo rich zone から η 相への移行が起こる以前に λ 相が出現する。この λ 相は Mo-rich zone と Mo-poor zone の界面に形成される。

(3) 14 at% Mo-14 at% Ni 合金を 623 K で時効した場合、変調構造組織を維持したまま Ni_3Mo が出現する。この Ni_3Mo 相は変調構造組織中の Mo poor zone 内に析出する。

(4) 623 K で時効した場合、2 at% Mo 系合金では 16 at% Ni 以上、14 at% Mo 系合金では 10 at% Ni 以上の合金に Ni_3Mo 相の析出が認められる。本実験結果より Fe-Mo-Ni 3 元合金系内の Ni_3Mo 相の析出領域を推定すると、Fig. 10 のようになる。

文 献

- (1) 鈴木朝夫：鉄と鋼，**59**(1973)，822.
- (2) 鈴木朝夫：日本金属学会会報，**11**(1972)，649.
- (3) 尹 鐘大，須藤 一，根元 実，越後谷淳一：日本金属学会誌，**47**(1983)，48.
- (4) 小川一行，深町正利，河部義邦：日本金属学会誌，**47**(1983)，863.
- (5) 佐藤茂夫，漆原富士夫，鈴木朝夫：日本金属学会誌，**56**(1992)，378.
- (6) J. P. Pivot, A. Van Craeynest and D. Calasis: J. Nucl. Mater., **31**(1969)，342.
- (7) 宮崎 亨，高岸成典，森 博太郎，小坂井孝生：日本金属学会誌，**43**(1979)，826.
- (8) T. Miyazaki, S. Takagishi, H. Mori and T. Kozakai: Acta Metall., **28**(1980)，1143.
- (9) 清水謙一，岡本尚機：日本金属学会誌，**35**(1971)，204.
- (10) 深町正利，河部義邦，中沢興三，宗木政一：日本金属学会誌，**47**(1983)，237.