

技 術 資 料

最近の鉄-炭素系平衡状態図について*

田 中 良 平**

On the Recent Iron-Carbon Equilibrium Diagram

Ryōhei TANAKA

1. 緒 論

鉄鋼に関する科学と技術が急速に進歩し、変革してきている今日でも、われわれ鉄鋼を対象とする研究者・技術者にとって、鉄-炭素系状態図がもつとも初歩的かつ基本的知識の一つとして重要であることはいまでもないことであろう。その重要性のために、この鉄-炭素系状態図に関係する研究は、古くは19世紀末期ごろから現在に至るまで、非常に多くの人々によつて行なわれてきた。わが国でも、本多・高木¹⁾の磁気分析による A_1 変態の研究をはじめとして、戦前にはかなりの報告がなされ、現在でもしばしば比較引用されているものが多い。

さて、この鉄-炭素系状態図において、普通E点で表わされるオーステナイト中のセメンタイトの最大溶解度は1910年代の頃から長らく1.7% C^{***}とされており、これが鋼と鑄鉄を区別する学問的な拠りどころ²⁾として広く一般に親しまれ、わが国では最近まで種々の著書や教科書的出版物などにもこの分類方法が多く採用されてきた。ところが、1948年版のMetals Handbookに掲載された状態図³⁾を始めとして、戦後、海外とくに米国で発表された状態図ではこの1.7%が2.0%となり、さらに2.06%から最近では2.14%と著しく変化してきている。しかもそれはE点ばかりでなく、オーステナイトの固相線の形や共析点の位置などにもかなりの変化がみられるのである。

しかし、最近の研究によれば、これらの各点や線の温度、炭素量などに関して、おそらくは決定版に近いのではないかと考えられるような数値も散見されるようになってきた。たとえば、純鉄の融点や各変態点、包晶線、共晶線、および共析線、オーステナイトに対する黒鉛およびセメンタイトの溶解度曲線などもその中に数えられよう。もちろん、溶鉄に対するセメンタイトの溶解度曲線や、フェライトに対する黒鉛の溶解度曲線のようにほとんど測定結果のない部分もあるが、これらについても各相の熱力学的数値から理論的な計算が行なわれて、ほぼ妥当と思われる値が求められているものもある。

そこで本稿では、まずこの鉄-炭素系状態図のうつり変わりについて概観した後、主として最近約20年ほど

の間の研究報告を展望し、それらの資料にもとづいて現在の時点でもつとも真に近いと思われる鉄-炭素系状態図を構成してみようと試みた。

なお、この鉄-炭素系状態図に関連ある文献は著しく多数にのぼり、そのすべてを引用することは不可能であるが、1936年以前に発表された文献については1936年のM. HANSENの状態図集⁴⁾およびS. EPSTEINの著書⁵⁾に、また1958年までのものは1958年版のM. HANSENの状態図集⁶⁾に、さらに1965年までのものはM. HANSENの状態図集の補足編として出版されたR. P. ELLIOTTの状態図集⁷⁾の中にそれぞれ大体まとめられているので、詳細についてはそれらの文献を参照されたい。

2. 鉄-炭素系平衡状態図の変遷*

鉄-炭素系状態図が初めてつくられたのは1896年、A. SAUVEUR¹⁰⁾によるものようであるが、このときの状態図は単に今日の Ar_3 、 Ar_2 および Ar_1 の各温度と炭素量との関係を示したものであつた。次いで1897年にRoberts-AUSTEN¹¹⁾が鉄-炭素合金の融液から A_1 変態点以下までの温度範囲にわたる第1図のような状態図を発表している。この図で純鉄の凝固点は1600°Cとなつているが、共晶炭素量が4.3%、共析炭素量が約0.85%となつているなど、70年後の今日のそれぞれの値にかなり近いことは興味深い。Roberts-AUSTENとSTANSFIELD¹²⁾は1899年にさらに少しく進歩した状態図を提出したが1900年にROOZEBOOM¹³⁾はこのRoberts-AUSTENらの状態図にW. GIBBSの相律を適用し、3相共存の温度は測定点がばらついていてもこれを正確に水平線として表わすなどの修正を加えて、第2図のような状態図を発表した。この頃はまだ包晶反応は知られておらず、また、黒鉛が1000°C(線EF)でFeと結合してセメンタイトを生じるとしているが、全体の形はすでに今日のものとあまり大きな差がなく、各相の関係などもかなりよく理解されていたように思われる。また γ 中のCの最大固溶度は約2%となつているのが注目される。

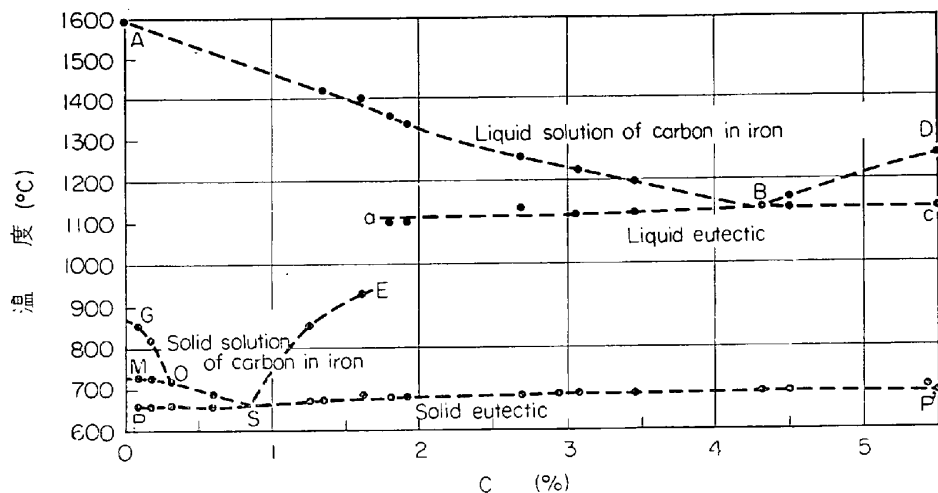
包晶反応は1914年にRUERとKLESER¹⁴⁾によつて初めて状態図上に表現され、また、後述する複平衡論の考え方はそれより早く、CHARPYらやBENEDICKSによつて提案されていた⁹⁾。オーステナイト中のCの最大固

* 昭和42年9月14日受付(依頼技術資料)

** 東京工科大学 工博

*** 本稿では炭素量はすべて重量パーセントを用いることとする。

* 1930年ごろまでの状態図の変遷については文献⁹⁾に詳しく述べられている。



第1図 Roberts-AUSTEN の鉄-炭素系状態図 (1897年)¹¹⁾

年に改訂された M. HANSEN の状態図集⁷⁾に発表されたもので、2.0% はさらに 2.06% に変わっている。また第6図は1961年に ELLIOTT と BENZ²³⁾ が後述するようにオーステナイトの固相線を決定するために綿密な実験を行ない、その結果と他の研究者の新しい研究成果とをとり入れて従来の状態図を修正したもので、この図では 2.06% がさらに 2.14% にまで増加し、また共析点は 727°C、0.765% C と従来よりさらに低炭素高温側に移動している。

これら一連の状態図における

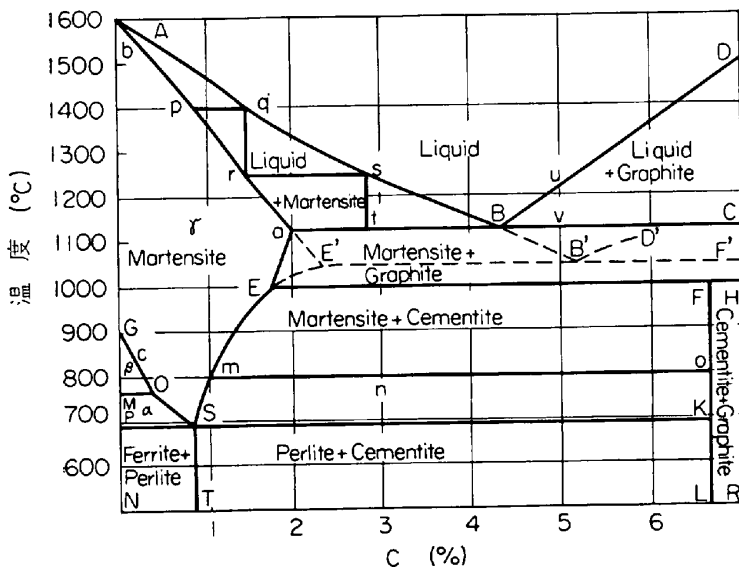
主な点および線の温度および炭素量を一括して第1表に比較した。この表の最下欄に著者が後で詳述するような最新の文献を参照してまとめた状態図からそれぞれの値をとって併記してある。

このように状態図が時代とともに大きく変化してきた原因としては、(1) 鉄の純度が格段によくなったこと、(2) 熱平衡についての知識が深まり、平衡に達せしめるために高温で十分な長時間の熱処理を施すようになったこと、(3) 温度の測定および調節などの技術・精度が著しく進歩したこと、(4) 状態図決定手段の進歩など²⁴⁾があげられよう。また(4)については単に実験技術上の問題だけでなく、合金平衡論を基礎とする状態図の理論的構成法の発展も一因として考えられよう。これらのうち、試料純度の問題はとくに重要と考えられるが、参考までに、前記の BENZ と ELLIOTT²³⁾ の論文から、過去の研究でオーステナイトの固相線測定に用いられた試料中の不純物分析値を固相線測定の方法とともに再掲すると第2表のとおりである。

3. 複平衡状態図について

鉄に添加された炭素は、鋼では主としてセメンタイトの形をとり、また鑄鉄では黒鉛とセメンタイトの両方の形をとって現われてくる。このことを説明するために、いわゆる単平衡論と複平衡論が唱えられ、後者によつて複平衡状態図が提案されるようになってからすでに久しい。このうち複平衡論が今日では広く受け入れられており、両者の是非に関する議論は最近ではほとんど見られないが、鉄-炭素系状態図の詳細について吟味する前に、ここでこの複平衡論について簡単に触れておく必要がある。

複平衡論はいうまでもなく、黒鉛を最終安定相と仮定し、セメンタイトは準安定状態でのみ存在して安定系では存在しえず鉄と黒鉛とに分解するという考え方である。この複平衡論に対して、黒鉛の初晶出および初析出を否定し、その生成は酸素の作用によるセメンタイトの二次的分解にもとづくもので、黒鉛が介在するときは鉄

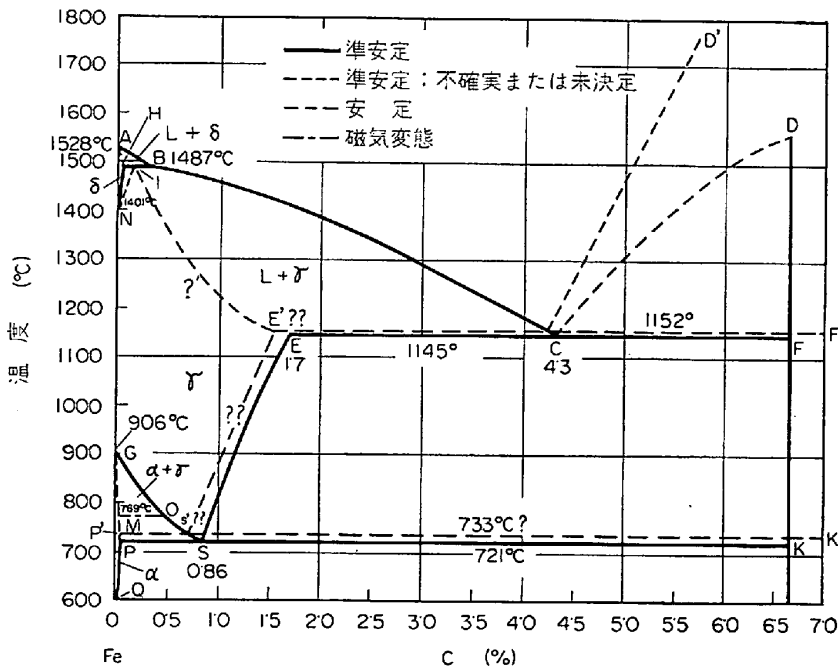


第2図 Bakhuis-Roozeboom の鉄-炭素系状態図 (1900年)¹³⁾

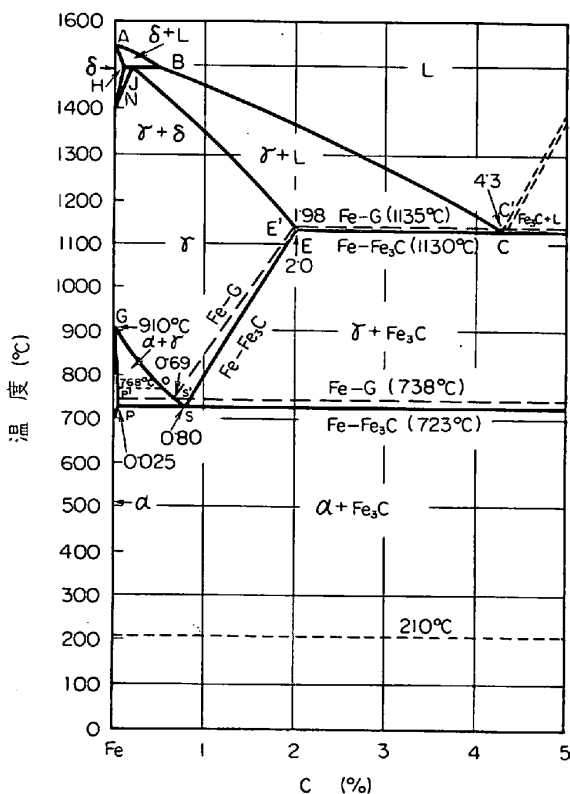
溶度は CARPENTER ら¹⁵⁾(1904年)が 2.0%、GUTOWSKY¹⁶⁾(1908年)が 1.7%、茅¹⁷⁾(1925)、本多・遠藤¹⁸⁾(1927年)が 1.6%と報告し、これらの平均をとつて 1.7%が長い間用いられ、この数字が前述のように鋼と鑄鉄の境界となつていたわけである。

第3図は 1936年の M. HANSEN の状態図集⁵⁾に掲載されたもので、E点ではやはり 1.7%、またオーステナイトの固相線が本多¹⁸⁾および海野¹⁹⁾の報告にしたがつて左下方に凸の形をしているのが注目される。ドイツではその後 1949年に KÖRBER ら²⁰⁾によつて採用された状態図もこの HANSEN のものとほとんど同形で、わが国でもこの型の状態図が比較的最近までいろいろの著書に引用されてきた。

第4図は Kent R. Van HORN が主宰した ASM の状態図委員会が MEHL と WELLS²⁰⁾ や SMITH²¹⁾らの研究結果を採用して 1948年版の Metals Handbook⁴⁾に掲載したもので、前記の 1.7% が 2.0% に、また共析点は 723°C、0.80% C となつているほか、オーステナイトの固相線の形に大きな変化がみられる。第5図は 1958



第3図 HANSEN の鉄-炭素系状態図 (1936年)⁵⁾



第4図 1948年版 Metals Handbook に掲載された鉄-炭素系状態図⁴⁾

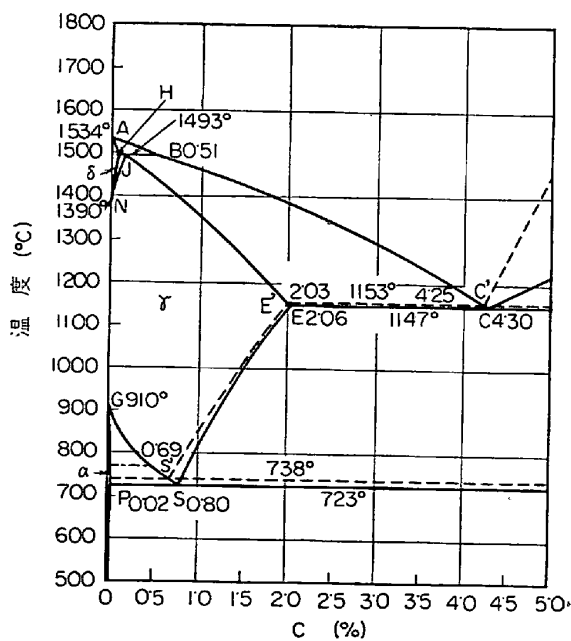
-炭素の2元系ではなく、鉄-炭素-酸素の3元系であり、純2元系では鉄-セメンタイトが最終の平衡相で黒鉛の平衡を考える必要がないとするのが単平衡論である。これらの問題については EPSTEIN²⁹⁾や浜住³⁰⁾³¹⁾の著書に解説されているが、単平衡論には多くの難点があり、鑄鉄に起こるいろいろの複雑した現象は複平衡論によるほうが

はるかに説明しやすく、単平衡論はあまりかえりみられないようになった。そして今日では純鉄-炭素系合金ではセメンタイトは常に準安定相であり、真の平衡相は黒鉛であることはほぼ間違いないものと考えられている。炭素が溶鉄あるいは鉄固溶体から晶出または析出する際に、安定な黒鉛でなくセメンタイトの形をとって現われやすいのは、セメンタイトが Fe₃C の組成をもち、黒鉛が形成される場合よりCの拡散距離が短くてすむからであり、そのために安定な黒鉛よりセメンタイトのほうができやすいと考えられる³²⁾。

さて複平衡論が正しいとすれば共晶線および共析線は鉄-黒鉛系と鉄-セメンタイト系の二様に現われてよい筈であり、また、溶鉄、オーステナイトおよびフェライトに対する溶解度曲線も、セメンタイトと黒鉛のそれぞれについて別の曲線で与えられなければならない。

共晶線については古く RUER³³⁾が白鉄を用いて溶融凝固を繰返しつつ注意深い熱分析と示差熱分析を行ない、鉄-黒鉛系 1152°C、鉄-セメンタイト系 1148°C の2段の停点を確認し、これが複平衡論の有力な実験的根拠とされてきた。また共析線については後述するように WELLS³⁴⁾による鉄-黒鉛系の 738°C、および SMITH³⁵⁾による鉄-セメンタイト系の 727.2°C が現在もつとも信頼できる測定結果といえよう。

しかしながら、セメンタイトと黒鉛の溶解度曲線についてはすべて十分に確立されているわけではない。とくにセメンタイトの溶鉄に対する溶解度曲線と、黒鉛のフェライトに対する溶解度曲線についてははとみにほとんど



第5図 HANSEN の鉄-炭素系状態図(1958年)⁷⁾

第1表 鉄-炭素系状態図の主なる点および線の温度と炭素量の変化

発表者 (発表年)	純 鉄				包晶点	共 晶 点		共 析 点		γ - Fe_3C の最大溶解度(%C)	α - Fe_3C の最大溶解度(%C)
	融点(°C)	A ₄ 点(°C)	A ₃ 点(°C)	A ₂ 点(°C)		Fe-Fe ₃ C系	Fe-G系	Fe-Fe ₃ C系	Fe-G系		
ROOZEBOOM (1900年) ¹³⁾	1600	—	890	770	—	—	1130°C 4.3%C	690°C 0.85%C	—	2.0	—
M. HANSEN (1936年) ⁵⁾	1528	1401	906	768	1487°C 0.18%C	1145°C 4.3%C	1152°C 4.23%C	721°C 0.86%C	733°C —	1.7	0.03
Metals Handbook (1948年) ⁴⁾	1539	1400	910	768	1492°C 0.18%C	1130°C 4.3%C	1135°C 4.28%C	723°C 0.80%C	738°C 0.69%C	2.0	0.025
M. HANSEN (1958年) ⁷⁾	1534	1390	910	769	1493°C 0.16%C	1147°C 4.30%C	1153°C 4.25%C	723°C 0.80%C	738°C 0.69%C	2.06	0.02
BENZ and ELLIOTT (1961年) ²³⁾	1536	1392	911	—	1496°C 0.18%C	1147°C 4.30%C	1153°C 4.26%C	727°C 0.765%C	738°C 0.69%C	2.14	0.02
著者(1967年)	1536	1392	911	780	1494°C 0.18%C	1147°C 4.32%C	1153°C 4.28%C	727°C 0.765%C	738°C 0.69%C	2.14	0.0214

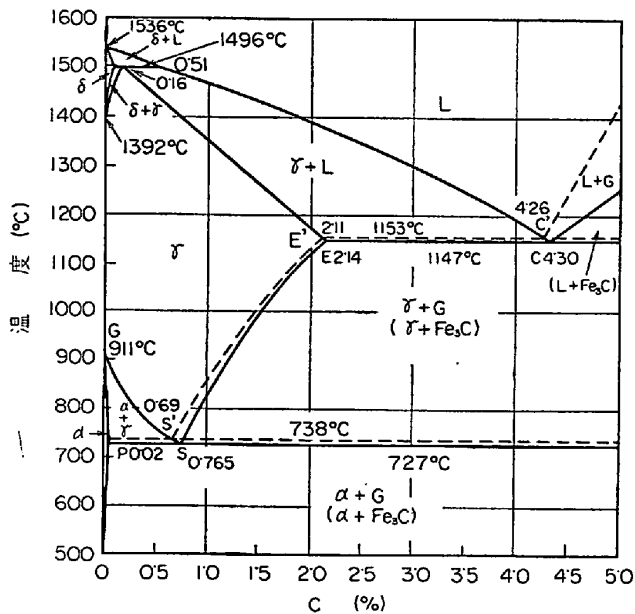
第2表 鉄-炭素系のオーステナイト固相線測定に用いられた実験方法と試料中の不純物 (BENZ and ELLIOTT²³⁾)

年	研 究 者	文 献 番 号	実験方法	用いた試料中の不純物 (%)					
				Mn	Si	S	P	Cr	Ni
1904	CARPENTER and KEELING	15	熱分析	tr	0.02	0.01	0.02		
1909	GUTOWSKY	16	焼入れ法	0.125 ~0.181	0.028 ~0.091	0.005 ~0.007	0.022 ~0.030		
1925	茅	17	電気抵抗	0.5	0.3	0.02	0.03		
1926	ELLIS	25	鍛錬試験	9.5	0.2	0.04	0.02		
1927	本多・遠藤	18	磁気測定	0.18 ~0.41	0.27 ~0.31	0.017 ~0.023	0.020 ~0.031		
1929	ANDREW and BINNIE	26	熱分析	0.08 ~0.68	0.02 ~0.44		0.006 ~0.112	0.01 ~1.31	0.12
1929	JOMINY	27	組織検査	0.5		0.02	0.02		
1935	海野	19	熱量測定	0.034 ~0.210	0.019 ~0.101	0.006 ~0.041	0.002 ~0.027		
1937	ADCOCK	28	熱分析	tr	0.0006	0.0027			
1961	BDNZ and ELLIOTT	23	拡散法	<0.001	0.001	0.004	0.003	<0.003	0.008

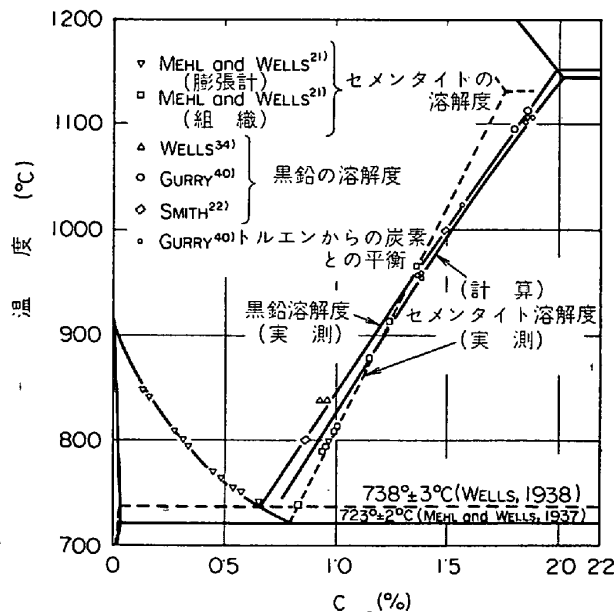
測定されたものがない。また、オーステナイトに対するセメンタイトと黒鉛の溶解度曲線についても長い間問題とされてきた。

第7図³⁶⁾はオーステナイト、黒鉛およびセメンタイトの3相について自由エネルギーの関係を説明的に示したもので、もし黒鉛とそれによつて飽和しているオーステナイトに対して、セメンタイトのほうが準安定であるとすれば、セメンタイトの自由エネルギーに相当する点は図のように黒鉛の自由エネルギーを表わす点からオーステナイトの自由エネルギー曲線に対して引いた接線の上にある。したがつてオーステナイトに対するセメンタイトの溶解度は黒鉛のそれより大きいはずである。共晶温度から共析温度までの温度範囲で、セメンタイトは常に不安定で黒鉛とオーステナイトとに分解するという実験事実^{37,34)}から、セメンタイトの溶解度は常に黒鉛のそれより大きくなければならないことになる。

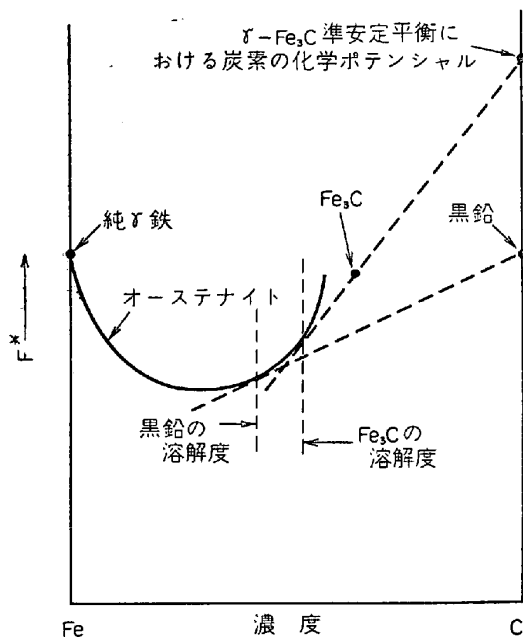
岩瀬・佐野³⁵⁾は熱力学的数値からセメンタイト生成の自由エネルギー変化を計算し、950°C付近で黒鉛とセメンタイトの安定度は逆転し、この温度以上ではセメンタイトの方が安定であると結論した。同様の熱力学的計算によつて、黒鉛のほうが常に安定であるとするものもあつた³⁹⁾が、DARKENら^{36,41)}はオーステナイトに対する溶解度に関する実測値の比較的信頼できるデータとして、黒鉛についてはGURRY⁴⁰⁾, WELLS³⁴⁾, SMITH²²⁾の結果を、またセメンタイトについてはMEHLとWELLS²¹⁾の結果を採用して第8図を構成し、この実測値の上でも950°C付近で両者の溶解度曲線が交差することを指摘した。この実測値がすべて正しいとすれば950°C以上ではセメンタイトが安定相となり、共晶温度以下のすべての温度でセメンタイトが黒鉛化するという前記の実験事実と矛盾することになる。DARKENら^{36,41)}はこれらの矛盾の原因がセメンタイトの溶解度の測定にあるとして、実測



第6図 BENZ と ELLIOTT の鉄-炭素系状態図²³⁾

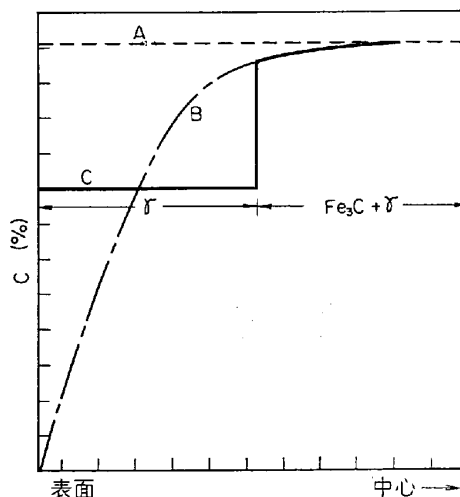


第8図 オーステナイトに対するセメンタイトと黒鉛の溶解度 (DARKENら³⁶⁾41)



第7図 オーステナイトに対するセメンタイト(準安定)と黒鉛(安定)の溶解度の関係(説明図) (DARKEN ら³⁶⁾)

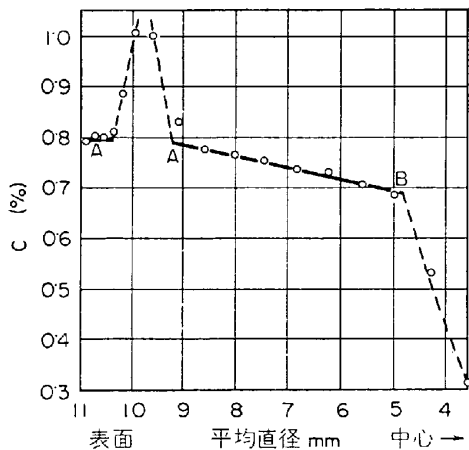
の黒鉛溶解度と純鉄および純鉄-炭素合金の熱力学的数値から、セメンタイトの溶解度を計算した。その結果は第8図に併記したように、全温度範囲でセメンタイトの溶解度のほうが大きいことを示したが、この曲線はしたがって MEHL と WELLS²¹⁾のセメンタイト溶解度の実測値と一致しない。そこで SMITH⁴²⁾は高純度の試料を用いて脱炭および浸炭法によつてセメンタイトの溶解度を巧みに実験的に決定した。彼は外径 12.7 mm, 長さ約 100 mm の高純度の純鉄試料をまず第9図のA曲線のように内部まで一様に浸炭した後、さらにこれをB曲線のように表層部だけ脱炭する。ついでこの脱炭試料を溶解度を決定すべき所定温度で保持すれば曲線Cのような



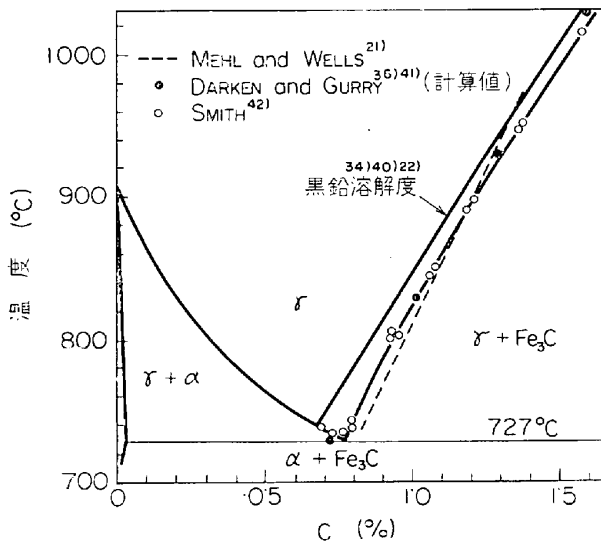
第9図 炭素分布の説明図 (SMITH⁴²⁾)
A: 浸炭状態
B: 部分的に脱炭した状態
C: 低温で平衡に達せしめた状態

炭素濃度分布となり、この曲線の水平部分の炭素濃度がその温度においてセメンタイトに飽和したオーステナイトの炭素濃度を与えることになる。また逆に純鉄試料の表層部だけを A₃ 以上の温度で浸炭した後、A₃ 以下の低温で均一化処理を行なえば第10図のような濃度分布となり、この図のA点がセメンタイトと平衡するオーステナイトの炭素量、またB点はフェライトと平衡するオーステナイトの炭素量(GS線)に相当する。このような方法で測定されたセメンタイトの溶解度は第11図に示すように 734~1012°Cの範囲では DARKEN らの計算値³⁶⁾41)とよく一致することを見出した。

これらの結果から前記の矛盾はなくなるわけで、共晶線から共析線までの間の温度範囲では、黒鉛およびそれによつて飽和しているオーステナイトに対して、常にセ



第10図 12.7 mm φ の純鉄試料を 930°C で浸炭後、738.3°C で 35hr 保持したときの炭素濃度分布 (SMITH⁴²)
 A : Fe₃C と平衡する γ の C %
 B : α と平衡する γ の C %



第11図 オーステナイトに対するセメンタイトと黒鉛の溶解度 (SMITH⁴²)

メンタイトは準安定相であることが裏づけられたといえよう。前述のように溶鉄中のセメンタイトの溶解度と、フェライト中の黒鉛の溶解度についてはデータ不足ではあるが、その他の溶解度曲線および共晶線、共析線の実測値から、複平衡状態図はその大勢がほぼ明らかとなり、また複平衡論そのものも大体において肯定されていると考えてよいであろう。

以下、この複平衡状態図の各部分の詳細な実験結果を展望し、それらをもとにして最新の状態図を構成してみよう。

3. 純鉄およびセメンタイトの融点と変態点 ならびに各相の結晶構造

3.1 純鉄の融点と変態点

1890年に OSMOND⁴³)によつて A₂, A₃, A₄ の各変態点が見つけられて以来多くの研究が発表されている。最

近の測定結果はつぎのとおりである。

3.1.1 融点

米国で 1539°C がしばしば採用⁴⁴⁾されていたが、これは高すぎることが認められている⁴⁵⁾。PATTISONら⁴⁶⁾は 1913年から 53 年までに発表された主な測定結果を 1948 年の国際温度目盛で修正して検討し、そのうち 1530~1536°C にわたる 16 の測定点を選んで平均し 1533.3°C を得、また彼ら自身が英国 NPL でつくられた純鉄を用いて熱分析法で測定した融点 1532.8°C、凝固点 1533°C とから結局純鉄の融点として 1533°C を与えている。

一方 CLEAVESら⁴⁷⁾は硝酸法でつくつた金属不純物 32 ppm, 非金属不純物 65 ppm, 純度 99.990% の純鉄で 1536.5±1°C を与えている。さらに BOULANGER⁴⁸⁾は分光学的純度の鉄(金属不純物 0.001%以下, O, C などのメタロイドはかなり含む)を真空あるいは水中で 1400~1500°C で精製し、示差熱分析によつて融点を 1536±1°C と測定した。Hume-ROTHERY らは BISRA 'H' 鉄(純度 99.95%, C<0.005%)を用いた一連の熱分析による研究^{49)~51)}において、冷却曲線で 1533°C、加熱曲線で 1532°C を得ているが、HANSEN⁷⁾が採用した 1534°C は H 鉄の純度を考慮してこの 1533°C に 1°C を加えるべきであるとして求められたものである。その後 Hume-ROTHERY ら自身はこの H 鉄の純度が十分でないこと、とくに Fe-C 系⁵²⁾および Fe-Al 系⁵³⁾のように溶質元素が脱酸剤として働く場合は H 鉄中の酸素が除かれ、それぞれの 2 元系の融点を 100% Fe に外挿すると 1535~1536°C となり、前記の BOULANGER⁴⁸⁾の結果とも一致することから、純鉄の融点は 1535~1536°C が妥当であろうとしている⁵²⁾⁵⁴⁾⁴⁵⁾。

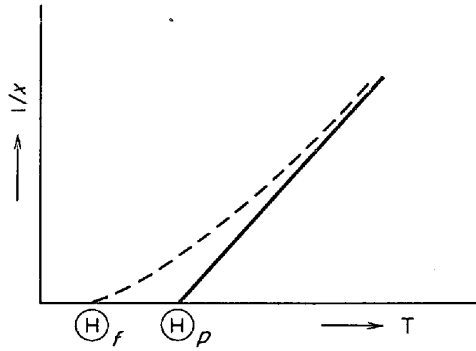
以上の結果を総合して、純鉄の融点は 1536±1°C を採るのが現在の時点ではもつともよいように思われる。

3.1.2 A₄ 点

A₄点すなわち γ ⇌ δ 変態点について、前記の PATTISON ら⁴⁶⁾が集めたデータは 1382°C から 1410°C にわたつており、彼らはこれらの数値を検討して 1401°C を選んでいる。また彼ら自身の熱分析からは 1400°C を得ている。しかし彼らの用いた試料は 0.0023% の C, 0.0014% の N を含めて、検出された全不純物量は 0.034% にもおよんでいる。その後 BOULANGER⁴⁸⁾は前記の純鉄を用いて示差熱分析により ±1°C の精度で 1392°C を得ており、この値が ELLIOTT ら⁵⁵⁾の著書や BENZ ら²³⁾の状態図に採用されているところから、筆者もこの値を採択する。

3.1.3 A₃ 点

A₃点すなわち α ⇌ γ 変態点についても PATTISON ら⁴⁶⁾が既往の測定値を一括表示しているが、Ac₃ が Ar₃ より測定時の温度変化の速度にあまり影響されないこと、および温度変化の速度を 0 に外挿すると Ac₃ も Ar₃ もほぼ一致する⁵⁶⁾⁵⁷⁾ことから、とくに Ac₃ 点に注目して検討している。そして多くの測定値の過半数が 909~912°C にあり、その平均値が 910°C であること、彼ら自身の熱分析による結果が Ac₃ 910.5°C, Ar₃ 909.9°C を示したことから A₃ 点を 910°C としている。しかし、この場合も A₄ 点の場合と同様の理由で、その後発表

第12図 $1/\chi$ の温度変化

された BOULANGER⁴⁸⁾ の熱分析による 911°C をここでは採用する。

3.1.4 A_2 点 (キュリー温度)

一般にキュリー温度は強磁性体の自発磁化が消失する温度として定義されている⁵⁸⁾⁵⁹⁾。しかし、実際の磁束密度 (B) と温度 (T) との関係曲線は純鉄の場合 $763\sim 775^\circ\text{C}$ でもつとも急激に降下した後、引続き高温側に尾を引いて次第に B が減少するものであつて、高磁場で測定すれば約 800°C 付近までも若干の磁性が認められる。したがつて、キュリー温度としてどのような点をとるべきか問題であるが、つぎのような方法がもつとも合理的であろう。

すなわち、キュリー温度以上では帯磁率 χ と絶対温度 $T^\circ\text{K}$ との間には Curie Weiss の法則

$$\chi = C(T - \theta_p)$$

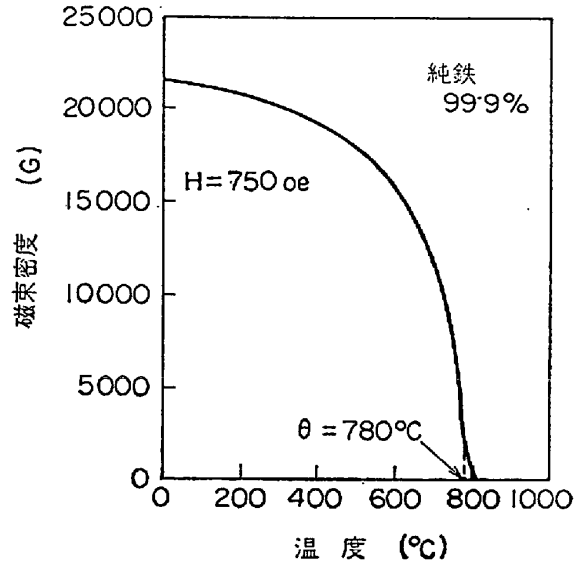
が成り立つ。ここに C はキュリー定数、 θ を常磁性キュリー温度という。この式によれば $1/\chi$ と T との関係グラフは第 12 図の実線のように直線となり、 $\chi \rightarrow \infty$ 、すなわち $1/\chi \rightarrow 0$ となる温度 θ_p が常磁性キュリー温度である。しかし、実験的には同図の破線で示すように、 $1/\chi \rightarrow 0$ で上に凹の曲線となり、 $T = \theta_f$ で横軸と交わる。この θ_f を強磁性キュリー温度という⁶⁰⁾⁶¹⁾。

このようにキュリー温度には常磁性キュリー温度と強磁性キュリー温度の 2 種類があり*、普通にキュリー温度と呼んでいるのはこの後者の強磁性キュリー温度を指すものと考えられ、状態図上にもその測定値を記入すべきであろう。

しかしながら、純鉄についてこの強磁性キュリー温度を測定した報告はほとんどなく、BOZORTH の著書に鉄のキュリー温度として示されている 770°C の値⁶²⁾が、強磁性キュリー温度としてしばしば引用されている⁶⁰⁾⁶³⁾がこの 770°C の実験的根拠も明らかではない**。そして、これまでに報告されている A_2 点に関する多くの研究結果は、B-T 曲線のもつとも傾斜の急な点、すなわち変曲点をとるか、あるいは比熱、熱分析、示差熱分析、電気抵抗など種々の磁気測定以外の方法で求めたものも多

* 一般に θ_f は θ_p より数十度低温側にある⁶¹⁾。

** BOZORTH の著書⁶²⁾の p. 432 に純鉄の $1/\chi$ -T 曲線が示されており、その温度軸との交点は約 780°C 付近と読みとれるが、強磁性キュリー温度に関する記述はなく、同書、p. 723 の 770°C との関係も明記されていない。

第13図 純鉄の磁性の温度による変化 (STANLEY⁶⁴⁾)

い。PATTISON⁴⁶⁾は 1910 年代以後の A_2 点に関する報告を吟味し、その主要なもののうち磁気分析と熱分析による値は $763\sim 775^\circ\text{C}$ 、比熱測定による値は $755\sim 760^\circ\text{C}$ で両者の間に少しくずれのあること、前者の値はその平均値 769°C を中心としてほぼ正規分布をなしていることから、 769°C を A_2 点の最良値としている。しかし、キュリー温度は同素変態点と異なり、測定方法によつて若干のずれを生ずることはむしろ当然かも知れず、またかりに磁気分析と熱分析とによる値が $763\sim 775^\circ\text{C}$ で一致したとしても、これらを平均することは疑問であろう。

その後、前記の BOULANGER⁴⁸⁾は示差熱分析で 769°C を報告し、ELLIOTT ら⁵⁵⁾および BENZ ら²³⁾はこの値を採用しているが、これも前記の事情から必ずしも適当とは考えられない。

以上のように、キュリー温度に関するかぎり、測定方法によつてその値が変化するおそれがあり、磁性以外の手段による測定結果を採用することは適当でないように思われるが、さりとて前記の定義による強磁性キュリー点については信頼しうる報告がないので、本稿では次善の策として、STANLEY⁶⁴⁾が示しているように、第 13 図の B-T 曲線において磁束密度 B が急速に減少する曲線を点線のように延長し、温度軸との交点 780°C を純鉄の A_2 点として採用することとしたい*。

3.2 セメントタイト

A_0 点すなわちセメントタイトのキュリー温度については多くの測定があり、大体 $210\sim 215^\circ\text{C}$ の範囲にある。最近では佐藤・西沢⁶⁶⁾が電解分離によつて得たセメントタイトの磁気分析を行ない、 215°C を与えている。しかし、第 13 図で A_2 点を求めたと同様にして、佐藤らの測定曲線から A_0 点を求めると 213°C となる。一方、BLUM ら⁶⁷⁾は $19,500 \text{ Oe}$ の強磁場で A_0 点を測定して 213°C と報告している。これらの結果から本稿では A_0 点とし

* このような方法によるキュリー温度は Ni の場合に強磁性キュリー温度とほぼ一致する⁶⁵⁾。

第3表 各相の結晶構造

相の種類		結晶型	格子定数 (Å)		文献
鉄	α -Fe	体心立方晶	20°C $a = 2.8604$ 902°C $a = 2.8979$ 916°C $a = 2.8984^*$		72)***
	γ -Fe	面心立方晶	916°C $a = 3.6394$ 1388°C $a = 3.6795$		
	δ -Fe	体心立方晶	1389°C $a = 2.9256^*$ 1502°C $a = 2.9334$ 1534°C $a = 2.9352^{**}$		
鉄	θ -Fe ₃ C (セメンタイト)	斜方晶	$a = 4.516$ $b = 5.077$ $c = 6.727$		74)
炭 化 物	χ -Fe ₅ C ₂	単斜晶	$a = 11.56$ $b = 4.573$ $c = 5.058$	$\beta = 97^\circ 44'$	76)
	ε -Fe ₂₋₃ C	稠密六方晶	$a = 2.752$ $c = 4.353$		75)
	Fe ₇ C ₃	斜方晶	$a = 4.540$ $b = 2.879$ $c = 11.942$		76)
黒 鉛	α 黒鉛	六方晶	20°C $a = 2.4612$ $c = 6.7079$		77)
	β 黒鉛	菱面体晶	20°C $a = 2.4612$ $c = 10.0618$		77)

* この温度は γ -Fe の安定範囲であるが、原典のまま引用した。

** 外挿値

*** α -Fe および γ -Fe の格子定数(20~1150°C)についてはこのほかに文献⁷³⁾もある。

て 213°C を採用することとした。

セメンタイトの融点については、これが高温で分解するため⁶³⁾全く知られていない。

3.3 黒鉛

黒鉛は常圧のもとでは液化せず、4000°C 近辺で昇華する⁶⁹⁾。BASSET⁷⁰⁾によれば、三重点は 105 atm, 4000°K で、溶融体を得るには少なくともこれ以上の圧力と温度とを必要とする。野田ら⁷¹⁾は 100 atm 以上のアルゴン圧下で人造黒鉛試料に直接通電加熱して溶融し、その融点を $4020 \pm 50^\circ\text{K}$ と測定している。

3.4 各相の結晶構造

純鉄の α 、 γ および δ 相、各種鉄炭化物および黒鉛の結晶構造を一括して第3表に示す。

この表のうち、 χ -Fe₅C₂ は従来 χ -Fe₂₀C₉ として知られていたものである。また Fe₇C₃ は Cr₇C₃ の規則格子構造をもつ非常に不安定な炭化物で、最近、流動層中で発見されたものである。鉄炭化物としてはこれらのほかに Fe₄C (立方晶, $a = 3.875 \text{Å}$) の存在が PINSKER ら⁷⁵⁾により報告されているが、追証されていない。

黒鉛の実在結晶の構造は大部分が六方晶系で、これに数%の菱面体構造がむしろ積層欠陥として混入している⁷⁹⁾。両者のエネルギー差はごくわずかで、たとえばよく発達した黒鉛の薄片を乳鉢の中で軽く摩擦するだけで

六方晶構造の一部が容易に菱面体構造に変化することが X 線的に確認されている⁸⁰⁾。

六方晶の α 黒鉛の格子定数については、第3表中に示した数値のほかに、BACON⁸¹⁾ は $a = 2.4614 \pm 0.0001 \text{Å}$, $c = 6.708 \pm 0.001 \text{Å}$ を報告しており、また前記の野田ら⁷¹⁾が高压下で溶融して得た黒鉛の格子定数は $a = 2.4614 \pm 0.0002 \text{Å}$, $c = 6.7078 \pm 0.0007 \text{Å}$ で、いずれもよく一致している。

20°C におけるオーステナイトの格子定数の炭素量による変化は次式で表わされる⁸²⁾。

$$a(20^\circ\text{C}) = 3.5678 \times 0.045(\text{C}\% - 0.44) \quad (\text{kX})$$

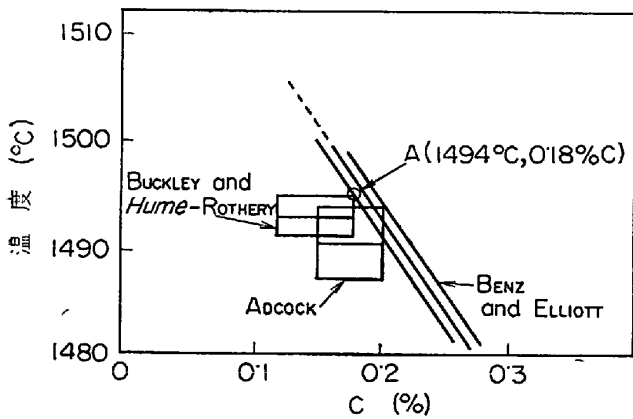
ここで 3.567 は 0.444% C の残留オーステナイトの格子定数である。

4. 鉄-セメンタイト準安定系状態図

4.1 凝固

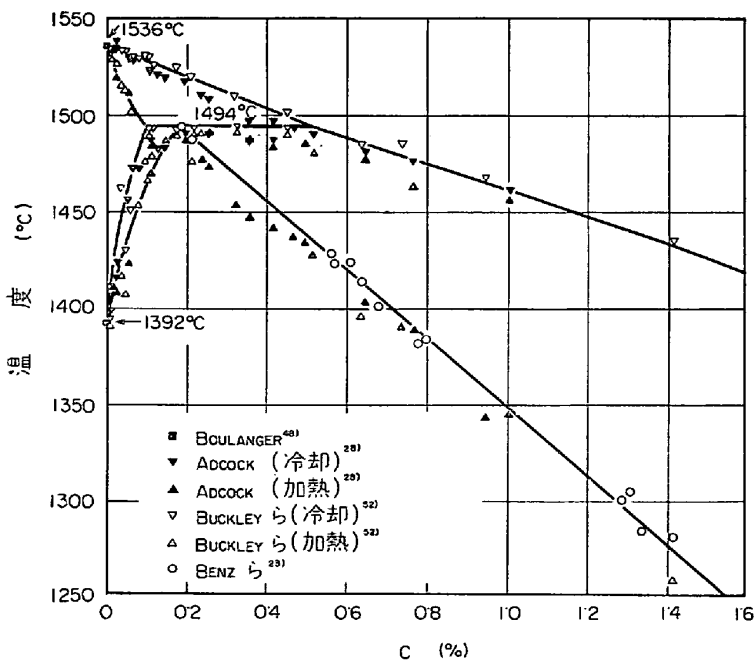
4.1.1 包晶線

包晶点 J について HANSEN⁷²⁾が引用したのは 1487°C, 1493°C および 1495°C の3点で、このうち、ADCOCK²⁹⁾の熱分析に用いられた試料が第1表に示したようにかなりよい純度のものであるところから、その測定値 1493°C, 0.16% C を 1927 年の国際温度目盛のまま採用している。BENZ ら²⁹⁾はこの ADCOCK の 0.16% C の値と



第14図 包晶点とオーステナイト固相線 (BUCKLEY and Hume-ROTHERY⁵⁴⁾)

彼ら自身が後述する拡散法で決定したオーステナイトの固相線との関係から、J点として 1499°C, 0.16%C を提案したが、その後 ADCOCK の結果を再検討して 1496°C, 0.16%C に訂正した⁸³⁾。これと別に、BUCKLEY⁵²⁾は熱分析によつて J 点を 1494°C, 0.16%C と報告したが、ELLIOTT⁸⁴⁾はこの BUCKLEY らの論文に対する討論で、彼ら自身のオーステナイト固相線と、BUCKLEY⁵²⁾および前記 ADCOCK²⁸⁾の結果を総合検討し、J 点のもつとも有力な値として、① 1496°C, 0.18%C, 次に有力な値として、② 1494°C, 0.18%C を提案した。しかしこの検討に際し、ADCOCK の測定結果を 1948 年の国際温度目盛に換算する点で問題があり、この ELLIOTT らの質問に対する回答の中で BUCKLEY らは上記温度換算を修正した上で 3 者の実験結果を第 14 図のように表現した。そして ADCOCK の用いた純鉄の融点 が 1948 年の温度目盛に換算すると 1531°C となり、十分な純度ではないとしてその測定結果を除外し、残り 2 者の全く違った方法による測定結果がよい一致を示しているとして、両者の平均をとるのが妥当であろうと提案してい



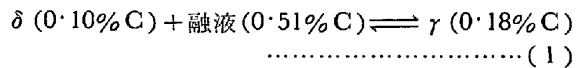
第15図 C 0~1.6%, 1250°C 以上の相平衡

る。そこで第14図のA点は前記の ELLIOTT らの② 1494°C, 0.18%C に相当するので、本稿ではこの点を包晶点として採用することとした。

なおこれに関連して、包晶反応に關与する δ 相 (H) および融液 (B) の炭素濃度は ADCOCK および BUCKLEY らの測定結果を基礎として ELLIOTT²³⁾の選定した 0.10%C および 0.51% を採用する。

したがつて包晶反応は次式で表わされる。

1494°C において



4.1.2 δ 相の液相線と固相線

わが国でも古く海野⁸⁵⁾による測定があるが、試料純度が劣り、概して ADCOCK²⁸⁾の結果より 20°C 前後も低い。前項でも述べたように ADCOCK²⁸⁾の結果も試料純度の点でなお不十分と思われる節があり、現在までのもつともよい測定は BUCKLEY⁵²⁾のものと考えられる。第 15 図の δ 相に關係した部分には ADCOCK²⁸⁾と BUCKLEY⁵²⁾の測定点を併記したが、後者に重点を置いて (1) 式の各点に結ぶように線を引き、この液相線および固相線を採用することとした。

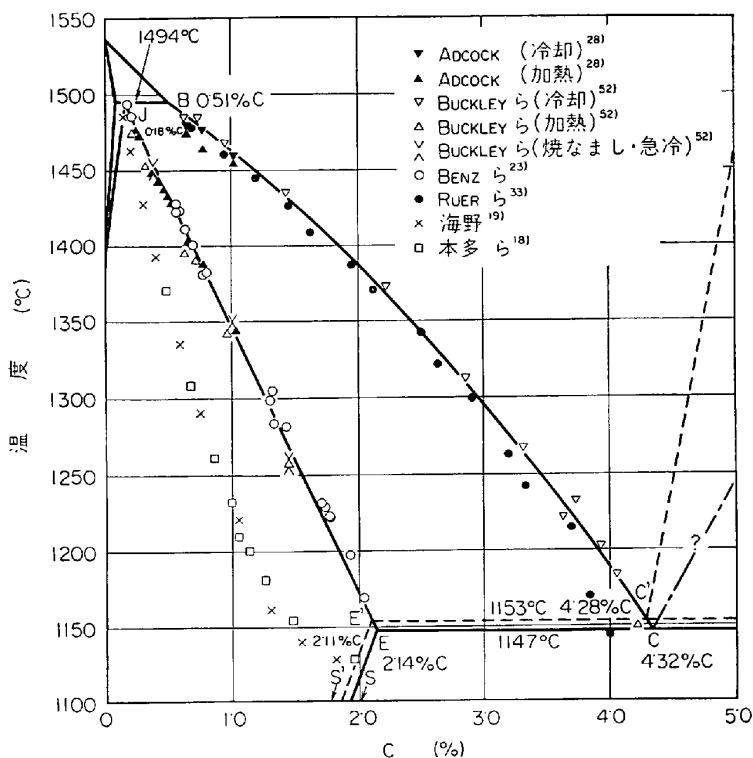
4.1.3 γ 相の液相線と固相線

γ 相の液相線と固相線のほぼ全体にわたる測定としては RUER³³⁾、海野¹⁹⁾および前記 BUCKLEY⁵²⁾の報告があり、そのほか高温低炭素側では ADCOCK²⁸⁾の報告がある。また、固相線だけの測定は古くは本多¹⁸⁾、最近では BENZ²³⁾の報告がある。これらを一括して第 16 図に示した。図から明らかなように、RUER³³⁾の液相線に關する測定値は最近の BUCKLEY⁵²⁾の結果とよく一致している。前者はすでに 50 年も前のものであり、それが最新の結果と一致するのは興味深い。ここでは BUCKLEY らの熱分析による測定がもつとも信頼できると考えられるので、その各測定点に重点をおいて液相線を引いた。BUCKLEY らの液相線を 0%C に外挿すると γ 鉄の仮想融点として 1528°C が得られる。これは後述する BENZ²³⁾の固相線を延長して得る 1528.4°C とよく一致し、また DARKEN らの熱力学的計算⁸⁶⁾による 1532°C とも非常に近い。

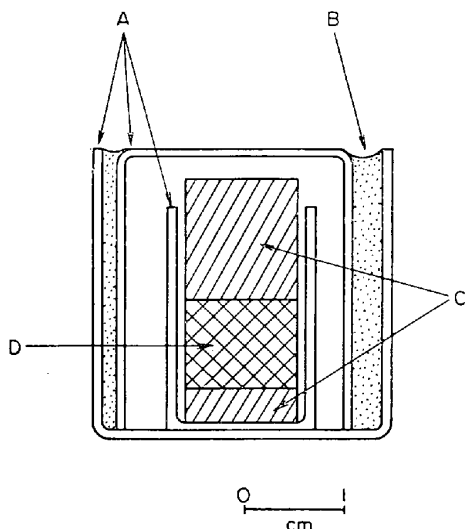
なお、この液相線の高炭素側は後述する鉄-黒鉛系の共晶点 1153°C, 4.28%C を通るように引き、その延長は鉄-セメント系共晶温度 1147°C で 4.32% となり、この点がレデブライト共晶点となる。

固相線は本多¹⁸⁾および海野¹⁹⁾の測定値が著しく左下方に凸となつていゝのに対し、その他の測定がほぼ一直線になつていゝのがよい対照をなしている。もつとも新しい測定は BUCKLEY⁵²⁾の熱分析によるものと、BENZ²³⁾の拡散法によるもので、両者はかなり近似した結果を与え、かつともにほとんど直線をなしている。

BENZ²³⁾の拡散法による測定では、実験温度の固相線の炭素濃度より約 0.1% ほど少ない試料の円柱状ペレット (オーステナイトペレット) と、その温度の液相線の炭素濃度にほぼ近



第16図 オーステナイトの液相線と固相線



第17図 BENZら²³⁾がオーステナイト固相線の決定に用いた拡散法実験試料
 A: アルミナ管つぼ
 B: アルミナ粉末
 C: “溶鉄”ペレット
 D: オーステナイトペレット

いと思われる試料のペレット（溶鉄ペレット）とを重ねて第17図のようにアルミナ管の中に入れ、アルゴンガス中で十分な平衡に達するまでその温度に保持する。保持時間は1493°Cで3hr、1168°Cでは41hrもかけている。このようにして一定温度で溶鉄と十分な平衡に達したオーステナイトペレットを急冷して化学分析にかける。この方法で温度精度 $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 、C量は $\pm 0.01\%$ の精度を確保し、第16図に示した結果を得ているのであるが、21コの試料の測定結果から、固相線の温度 t

(°C)とC%との関係は次式で表わされた。

$$t (^\circ\text{C}) = 1528.4 - 177.9 \times \text{wt}\% \text{C} \dots (2)$$

なお、BUCKLEYら⁵²⁾の測定では温度精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ と述べている。BENZら²³⁾の結果が現在もつとも信頼できるものと考えられるので、本稿ではこれを採用することとした。

4.1.4 セメンタイトの溶鉄に対する溶解度曲線

この溶解度については、約5% Cまでの範囲で数点の測定が報告されている¹¹⁾¹⁵⁾¹⁹⁾。しかし、それらが果してセメンタイトの溶解度かどうか疑問とされている⁸⁷⁾。したがってこれについては信頼できる測定が全くないといつてよい。第15図に記入したセメンタイト溶解度線は後述する黒鉛の溶解度線より高炭素側に、1147°C、4.32% Cを起点として仮りに引いたもので、単に両者の相対的位置を示すものに過ぎない²³⁾。

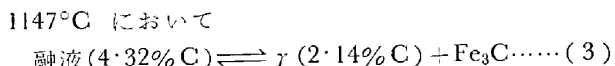
4.1.5 共晶線

共晶線 ECF (融液 $\rightleftharpoons \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$) の温度について、これまでの報告は1093°Cから1147°Cと広い範囲にわたり、EPSTEIN⁶⁾は本多ら¹⁵⁾および海野¹⁹⁾の1130°Cを採用し、これが1948年のMetals Handbookにも用いられたが、HANSEN⁷⁾はRUERら³³⁾(1145°C)およびFIWOW-ARSKY³⁵⁾(1145°C)の測定を重視して1145°Cを採っている。また、BENZら²³⁾はRUERら³³⁾、PIWOWASKY³⁵⁾およびDARKENら⁴¹⁾(1147°C)の結果を基礎として1147°Cを採用している。これらのほか、近年ではHEUMANNら³⁹⁾が1144°C、SCHEILら⁹⁰⁾が1150°Cを与えている。これらの結果についてとくに優劣はつけがたいが、比較的新しいデータが信頼できると考えられるので、ここでは最近の3つの測定結果、1147°C (DARKENら⁴¹⁾)、1144°C (HEUMANNら³⁹⁾)、および1150°C (SCHEILら⁹⁰⁾)を平均してBENZら²³⁾の選んだ値と同じ1147°Cを採用することとした。

なお共晶点の炭素量については古くからRUERら⁹¹⁾の4.30%が採用されてきたが、前述のようにオーステナイト液相線および鉄-黒鉛系共晶点などとの関係から4.32%を採用する。

また共晶温度におけるオーステナイトの炭素溶解度は先に採用したオーステナイト固相線と1147°Cの共晶線との交点として、第16図に示すようにBENZら²³⁾と同じく2.14%を用いる。

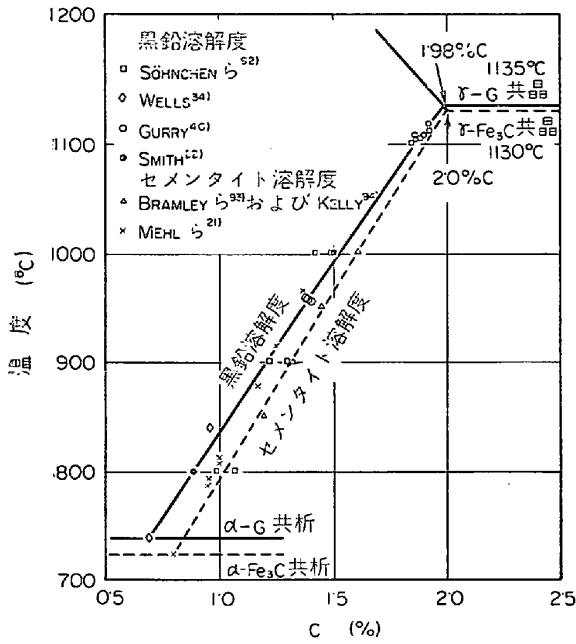
したがって鉄-セメンタイト系の共晶反応は次式で表わされる。



4.2 凝固後の相変化

4.2.1 $\delta + \gamma$ 2相領域

この部分の主な測定としてはADCOCK²⁵⁾とBUCKLEYら⁵²⁾のものがあ、これらの測定値は第15図に記入してある。前述の検討から、ADCOCK²⁵⁾の測定値よりBUCKLEYら⁵²⁾のほうが信頼できると考えられるので、図中のHN、JN両線はBUCKLEYら⁵²⁾の測定点を重視して線を引きした。



第18図 オーステナイトに対する黒鉛とセメンタイトの溶解度曲線 (GURRY⁴⁰)

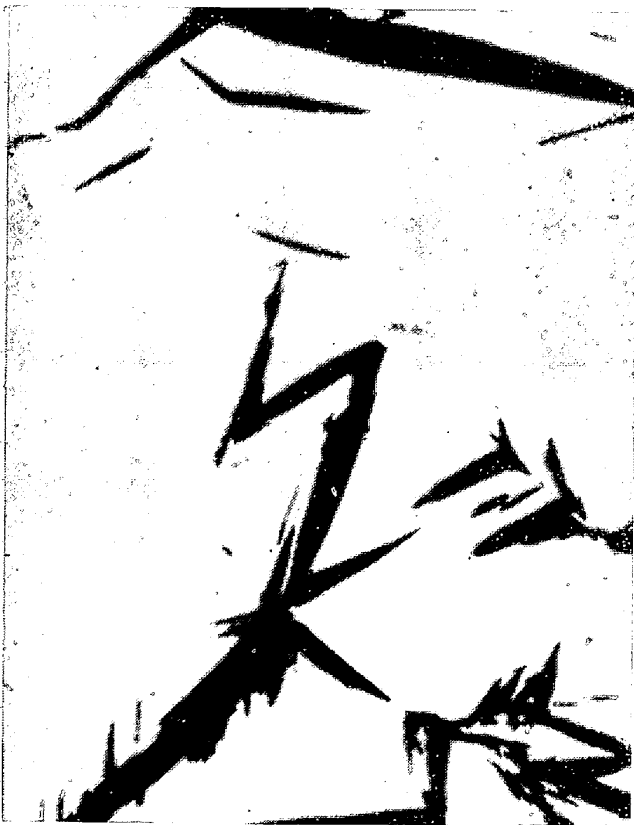


写真1 1.865% C の Fe-C 合金を 1106°C より塩水焼入れしたときの組織 ×1000 (4/5)
(乾燥水素に室温でトルエンを飽和させたガスを用いて 1106°C 120hr 浸炭したもの)

4.2.2 セメンタイトのオーステナイトに対する溶解度曲線 (Acm線)

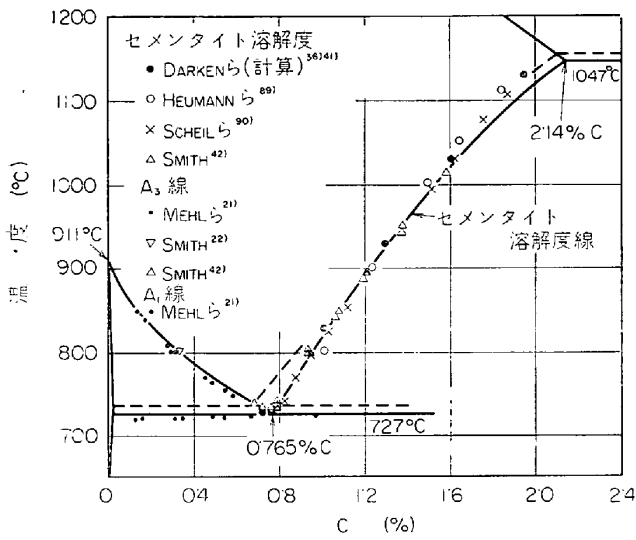
Acm 線については 2 において DARKEN³⁶⁾の計算値と SMITH⁴²⁾の実測値がよく一致し、かつ黒鉛の溶解度

線にくらべて常に高炭素側にあることを述べたが、ここではオーステナイトに対するセメンタイトおよび黒鉛の最大溶解度を与える E 点および E' 点との関連において両者の溶解度曲線 Acm および Agr 線の測定結果をさらに詳細に検討してみよう。

E 点については永い間 1.7% と信じられてきたことはすでに述べたとおりであるが、1942 年、GURRY⁴⁰⁾ は浸炭法によつて 956°C 付近および 1115°C 付近で黒鉛溶解度を求め、その測定値が第 18 図に示すように WELLS³⁴⁾ の鉄-黒鉛系共析点 738°C、0.69% C とほとんど一直線をなすことから、この線を Agr 線として提案し、さらにこれを高温側に延長し、鉄-黒鉛系共晶温度として当時認められていた 1135°C との交点を求めてこれを E' 点 1.98% C としている。写真 1 は 1.865% C の Fe-C 合金を 1106°C から焼入れて、遊離黒鉛を全く含まないことを示す顕微鏡組織の一例である⁴⁰⁾。GURRY⁴⁰⁾ はさらにこの Agr 線に関連して Acm 線に関する他の研究者の測定結果を検討し、第 18 図に併記したように BRAMLEY³³⁾ の測定点と MEHL²¹⁾ の共析点を結ぶのが妥当であるとし、これを高温側に延長して鉄-セメンタイト共晶の温度 1130°C で E 点を 2.0% C とした。その後 SMITH²²⁾ の測定した 800°C と 1000°C の黒鉛溶解度も第 18 図中に記入したが、GURRY⁴⁰⁾ の黒鉛溶解度線とよく一致するところから、1948 年版の Metals Handbook⁴⁾ にはこの GURRY⁴⁰⁾ の Agr 線と Acm 線とがほぼそのまま採用され、E 点と E' 点もそれぞれ 2.0%、1.98% C とされたものようである。

次に、1958 年の HANSEN⁷⁾ の状態図⁷⁾ では、まず鉄-黒鉛系の Agr 線について、WELLS³⁴⁾ の共析点と、GURRY⁴⁰⁾、SMITH²²⁾ および SÖHNCHEN³²⁾ の各測定点を直線に近い線で結び、前述の GURRY⁴⁰⁾ とほぼ同様の Agr 線を与えているが、ただ共晶温度を 1153°C とし、この温度に外挿して E' 点を 2.03% C としている。また Acm 線については低温側は MEHL²¹⁾ の測定点を採用し、高温側は DARKEN³⁶⁾ の計算値に沿い、かつ上記 Agr 線に交わらないように、しかしこれにごく近接して線を引き、この線と鉄-セメンタイト共晶温度との交点から E 点を 2.06% C としている。

さて、HANSEN⁷⁾ 以後における Acm と Agr 線についての測定としては、3 で詳述した SMITH⁴²⁾ のほかに、GENDREL⁸⁵⁾ および SCHEIL⁹⁰⁾ のガス平衡によるものと、HEUMANN⁸⁹⁾ の格子定数測定によるものがある。このうち、GENDREL⁸⁵⁾ の測定結果はばらつきが大きく、かつ他の測定にくらべてかなり低炭素側にずれているのでこれを除き、他の 3 者の測定値を DARKEN³⁶⁾ の計算値とともに第 19 図に示した。いずれの値も比較的よく一致しているが、ここでは後述する共析点および A₃ 線との関係も考慮し、下端を共析点 727.2°C、0.765% C とし、約 1020°C 付近までは SMITH⁴²⁾、SCHEIL⁹⁰⁾ および DARKEN³⁶⁾ の値を結んで図のような溶解度線を引いた。また高温側ではセメンタイトの黒鉛化が起こりやすく真の Acm 線を求めることが困難と思われる⁴²⁾ ので、BENZ³³⁾ にしたがって、4.1.5 に述べたオーステナイト固相線と共晶線との交点、2.14% C、1147°C を E 点として採用し、E S 線の上端はこの点に一致するように引いてこれをセメンタイト溶解度線とす



第19図 Acm 線, A₃ 線および A₁ 線

る。E' 点と Agr 線についてはそれぞれ 5・1・1 および 5・2・1 で述べる。

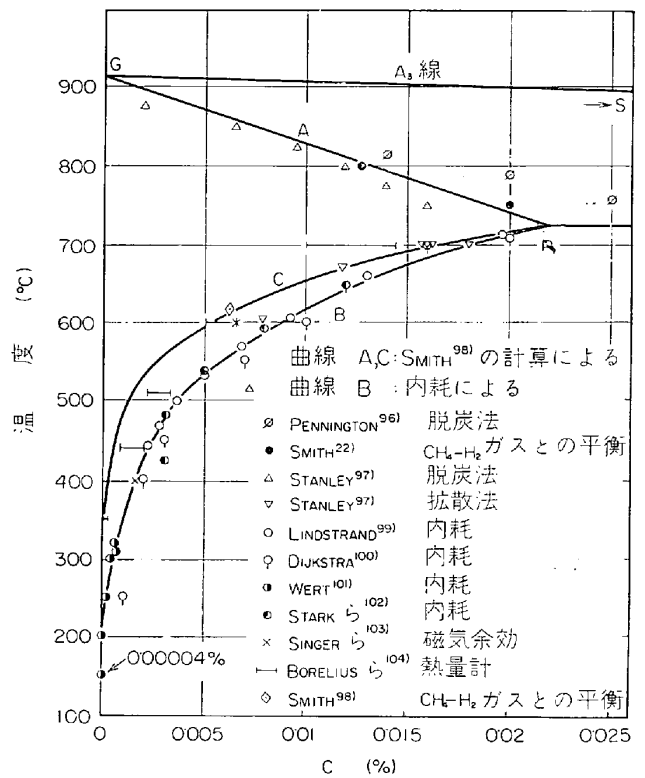
4・2・3 α + γ 2相領域

α + γ / γ の境界線 A₃ についての信頼できる測定結果としては、MEHL と WELLS²¹⁾ の熱膨張計によるもの、SMITH²²⁾ の CO-CO₂ および CH₄-H₂ ガスとの平衡によるもの、および同じ SMITH⁴²⁾ の 3 で紹介した部分浸炭後、低温均一化処理によるものがあり、この3者の結果は第 19 図にみるよりかなりよい一致を示しているがここでは SMITH²²⁾⁴²⁾ の測定結果に重点をおいて図のように線を引き、これを A₃ 線として採用する。

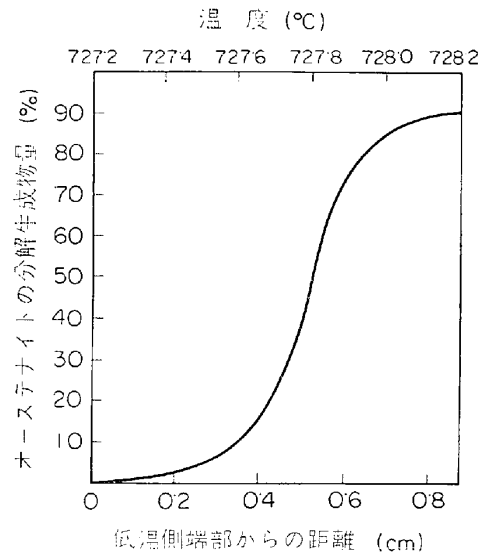
α/α+γ 境界線 GP については PENNINGTON⁹⁶⁾ の脱炭法によるもの、SMITH²²⁾ の CH₄-H₂ ガスとの平衡によるもの、STANLEY⁹⁷⁾ の拡散法および脱炭法によるもの、および SMITH⁹⁸⁾ が彼自身²²⁾ および MEHL and WELLS²¹⁾ の GS 線測定結果と熱力学的数値から計算したものがある。これらを第 20 図に示したが、炭素量の絶対値が著しく小さいことを考慮すれば、PENNINGTON⁹⁶⁾ 以外の3者の結果はよく一致しているといえよう。しかして筆者は、後述する共析線 PSK およびフェライトへのセメンタイトの溶解度線 PQ との関係から、図の曲線 A で示した SMITH⁹⁸⁾ の計算結果を採用するのが妥当と考える。ここで P 点は 727°C, 0.0218% C である。

4・2・4 共析線 (PSK)

HANSEN⁷⁾によれば共析温度については 718~726°C, また共析炭素量については 0.95~0.75% にわたって多くの測定結果が報告されており、そのうち 1948 年版 Metals Handbook⁴⁾ および HANSEN⁷⁾ に採用されたのは MEHL と WELLS²¹⁾ の熱膨張計による測定結果 723±2°C, 0.80±0.01% C である。その後 1959 年に SMITH と DARKEN³⁵⁾ は一定の温度勾配をもつ炉中で平衡状態に達せしめた試験片の組織分布から共析温度を精密に測定した。用いた試料は Mn 0.001~0.032%, Cu 0.001~0.085%, Ni 0.005~0.02%, Pb 0.001~0.04%, Si 0.005~0.007%, Mo, Cr, Al, Sn, Pt, Ti, Co, B および N は 0.001% またはそれ以下という 3 種類の鋼で、これを外径 1.3cm, 内径 0.63cm, 長さ 2.5cm の円筒状試

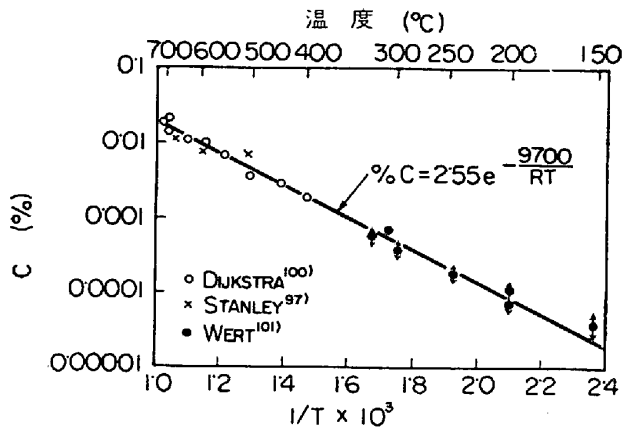


第20図 オーステナイトおよびセメンタイトと平衡するフェライトの炭素濃度



第21図 1.5% C の炭素鋼円柱試片を共析温度を含む温度勾配の炉中で保持したときのオーステナイトの分解生成物量および温度の分布の 1 例 (SMITH ら³⁵⁾)

片とし、希望の炭素量に浸炭して共析温度付近で 1cm 当たり約 1°C の温度勾配をもつ炉中で 24~72hr 加熱した後急冷した。この試片の組織におけるオーステナイトの分解生成物量と長手方向の距離および温度との関係は第 21 図のようになり、γ + α + Fe₃C 3 相共存部分が約 0.8°C の範囲にわたっているが、この曲線の勾配のもつとも急な点がちょうど共析温度にあつたものとして、12コの試片の結果を整理し、共析温度 727.2±0.5



第22図 フェライトに対するセメンタイトの溶解度 (WERT¹⁰¹)

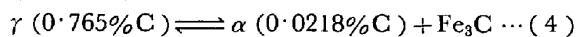
°Cを与えている。この値は MEHL ら²¹⁾の $723 \pm 2^\circ\text{C}$ より高い。

SMITH⁴²⁾はさらに前記脱炭浸炭法によつて求めた Acm 線および A_3 線が $0.765\%C$ で交差すること、その温度が前記の 727.2°C とよく一致することを報告している。

その後 SCHEIL ら⁹⁰⁾は CO-CO_2 平衡から γ 中の Fe_3C の溶解度を測定し、MEHL ら²¹⁾の A_3 線と共析温度 723°C で交差するようにして共析点 $0.76\%C$ を与えているが、その Acm 線の実測値は第 19 図に示したように前記 SMITH⁴²⁾の結果とかなりよく一致し、 727°C 付近を共析温度として MEHL ら²¹⁾および SMITH⁴²⁾の A_3 線と結んで $0.765\%C$ を共析点とするのがより妥当と思われる。これらの事実から共析点は SMITH ら³⁵⁾⁴²⁾にしたがつて $727 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、 $0.765\%C$ を採用する。

したがつて共析反応はつぎのように表わされる。

$727 \pm 0.5^\circ\text{C}$ において



4.2.5 フェライトへのセメンタイトの溶解度曲線 PQ

PQ 線についてはセメンタイトの溶解度が著しく小さいこと、および低温で容易に平衡状態に達しえないことなどのために測定が困難で、十分に確立されていない。

第 22 図は拡散法による STANLEY⁹⁷⁾の測定結果と、内耗による DIJKSTRA¹⁰⁰⁾および WERT¹⁰¹⁾の測定結果を WERT¹⁰¹⁾がまとめたもので、これらの測定値は割合よく一致し、炭素溶解度 [%C] の対数と絶対温度の逆数との間には次式のような直線関係の成り立つことが報告されている。

$$\log[\%C]_{\alpha(\text{cem})} = -\frac{9700}{4.575T} + 0.41 \dots (5)$$

この式から、セメンタイトのフェライトへの溶解熱として 9700 cal/mol が与えられている。しかし、この溶解熱については、同様の内耗の測定結果から、LINDSTRAND⁹⁹⁾は $12,100 \text{ cal/mol}$ を、また STARK ら¹⁰²⁾は $12,500 \text{ cal/mol}$ を報告している。

さて、第 22 図に示した 3 者の測定結果以外にも多くの報告があり、それらのおもな測定値を第 20 図中に示した。C 溶解度の絶対値が小さく、この図ではかなり括

大して示していることを考慮すれば、いずれの測定結果も割合よく一致しているというべきかもしれないが、中でも内耗の測定結果は DIJKSTRA¹⁰⁰⁾のものを除いて、高温側の LINDSTRAND⁹⁹⁾ および STARK ら¹⁰²⁾の測定点と低温側の WERT¹⁰¹⁾の測定点が非常に一致を示して曲線 B で表わされる。

図中、BORELIUS ら¹⁰⁴⁾の熱量計による測定結果は後に LINDSTRAND⁹⁹⁾によつて修正されたものを記入した。BORELIUS ら¹⁰⁴⁾は急冷試料を $80 \sim 130^\circ\text{C}$ で時効させて炭化物析出による発熱量を測定しているが、LINDSTRAND⁹⁹⁾によれば 230°C 以下で析出する炭化物は Fe_3C ではなく Fe_2C であり、 Fe_2C の溶解熱は Fe_3C よりかなり小さいこと、また Fe_2C が析出する場合はこれと平衡するフェライト中の炭素量を無視することができないことの 2 つの理由から修正を加えている。しかしその修正値も図にみるように B 曲線からかなりずれている。LINDSTRAND⁹⁹⁾はこのずれについて、試験片が $18 \text{ mm } \phi$ のような大きなもので、 600°C 以上で平衡に達せしめても、その温度からの急冷に際して試験片中心部ではかなりの徐冷になり、固溶炭素量の約半分はその冷却中に析出してしまつたためであろうとしている。

これらのほか、図中には記入してないが、PETROVA ら¹⁰⁵⁾は P 点を熱力学的計算によつて求めて $0.0294\%C$ と報告し、また BRUK¹⁰⁶⁾は R. I. を用いた拡散法で測定して同じく P 点を $0.035\%C$ とし、いずれも第 20 図に示した値よりかなり大きな数値を与えている。他方同じ P 点を 0.01% と著しく低く報告した研究¹⁰⁷⁾もある。

また、LAGERBERG ら¹⁰⁸⁾は内耗によつて α 鉄中のセメンタイトの溶解度に対する結晶粒度の影響をしらべ、 710°C および 630°C での固溶度は $0.5 \sim 2 \text{ mm}$ の粗粒の鋼でそれぞれ 0.023% および 0.013% 、また $15 \sim 50 \mu$ の細粒の鋼で 0.031% および 0.023% と報告し、結晶粒の細かいほど固溶度が大きいこと、またその結果からフェライト粒界に C が偏析し、粒界部分の厚さを 1000 \AA と仮定して計算すると、粒界での C 量は約 0.5% にも達すると推定している。

内耗は、近年、 α 鉄中の微量の炭素および窒素の溶解度を測定する方法として広く利用されている¹⁰⁹⁾が、上述のような結晶粒度の影響や、不純物原子¹⁰⁹⁾、共存炭化物¹⁰²⁾の影響なども受けやすい。結晶粒の大きさを 100μ 以上とし、共存炭化物はなるべく少なく、その平均間隔を十分大きくすれば安定した測定値が得られ¹⁰²⁾、第 20 図中の LINDSTRAND⁹⁹⁾と STARK ら¹⁰²⁾の結果も結晶粒が大きく、C が 0.02% 程度しか含まない試料について得られたものである。

ところで、以上のような実測値とは別に、SMITH⁹³⁾は熱力学的数値を用いて計算によつて GP 線と PQ 線を求めている。すなわち、まず ADCOCK²⁹⁾と SMITH²²⁾¹¹⁰⁾の測定値から γ 鉄および α 鉄への C の分配係数を算出し、これと γ 鉄中の C 量²¹⁾²²⁾とから GP 線を計算し、第 20 図の曲線 A を得ている。ここで P 点は 727°C 、 $0.0218\%C$ である。ついでこの P 点の数値と、セメンタイトの溶解熱に関する DARKEN ら¹¹¹⁾の $20,000 \text{ cal/mol}$ を用いてセメンタイトの溶解度曲線 PQ を算出したのが第 20 図の曲線 C である。

* 他の温度との釣合以上、 727.2°C の 0.1°C のケタを四捨五入した。

SMITH⁹³⁾はこの熱力学的計算による溶解度線Cがつぎの理由によつて、前記の内耗による溶解度線Bよりも信頼できるとしている。

1) 内耗によつて求めた黒鉛とセメントタイトの溶解熱から計算されるパーライトの生成熱は約 -530 cal/mol であるが、KAUFMAN ら¹¹²⁾が熱力学的数値から計算した数値は -935 cal/mol で、KRAMER ら¹¹³⁾の報告する -1000±50 cal/mol とよく一致する。(セメントタイトのα鉄への溶解熱も、内耗から計算される値は前述のように約 10 kcal/mol 前後であるが、DARKEN ら¹¹¹⁾の熱力学的計算では 20 kcal/mol で約2倍である。)

2) 619°Cでのセメントタイト溶解度の実測値0.0062%が計算値 0.0061% とよく一致する。

3) また上記計算による溶解度線は 650°C 以上での STANLEY⁹⁷⁾の拡散法による測定結果とよく一致する。

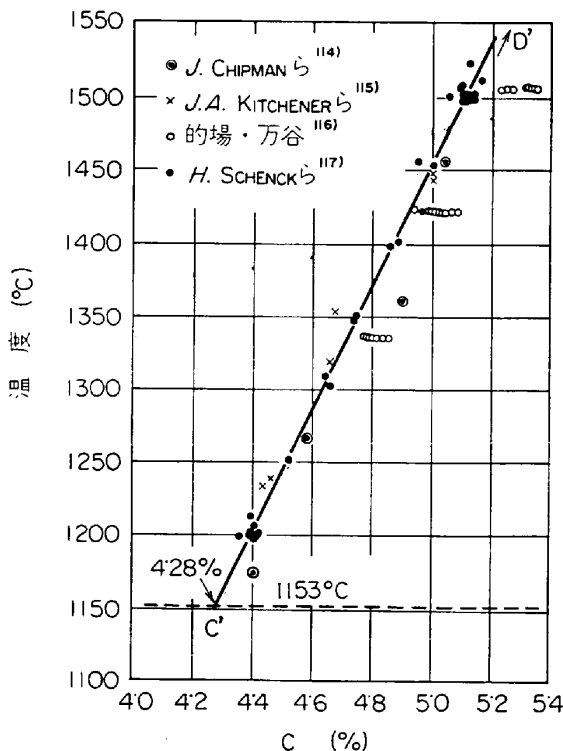
1) のパーライトの生成熱やセメントタイトの溶解熱が内耗によるのと、熱力計算によるのとで大きな差を示す理由については明らかではないが、ここでは上記3つの理由にもとづいて、SMITH の計算⁹³⁾による第20図の曲線AおよびCをそれぞれ GP および PQ 線として採用することとしたい。

5. 鉄-黒鉛安定系状態図

5.1 凝固

5.1.1 溶鉄に対する黒鉛の溶解度曲線 C'D'

C'D' 線については古くは 1920 年の RUER ら⁹¹⁾から最近に至るまで多くの測定結果があり、いずれもかなり近似した値を与えている⁷⁾。第23図にはこれらのうち CHIPMAN ら (1952年¹¹⁴⁾) 以後の主なる4つの測定結果^{114)~117)}を図示した。BENZ ら²³⁾が構成した状態図では 1959年の H. SCHENCK ら¹¹³⁾の報告による溶解度線を採用



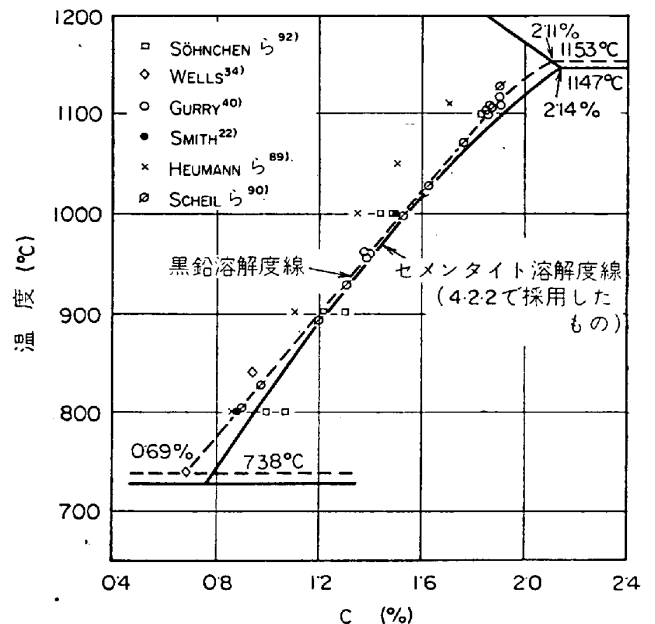
第23図 溶鉄に対する黒鉛の溶解度

用しているが、ここでは同じSCHENCK らのものとも新しい測定結果¹¹⁷⁾を採用することとし、第23図中の溶解度線はそれにしたがって引いたものである。なお、SCHENCK ら¹¹⁷⁾は黒鉛溶解度(%C)と温度t(°C)の間には近似的に次式のような直線関係が成り立つことを示している。

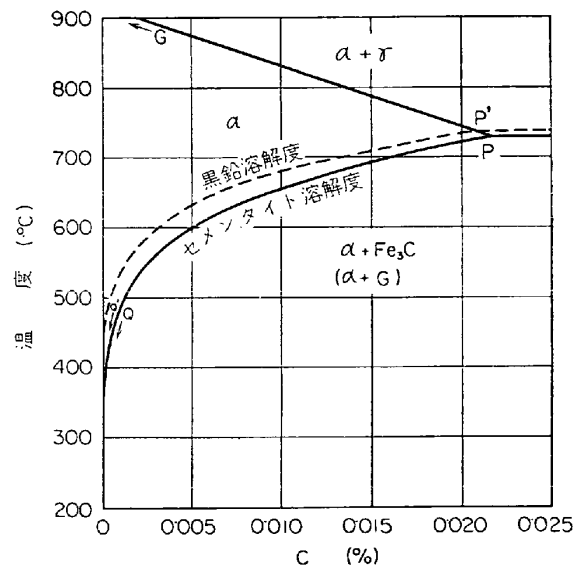
$$\%C = 1.52 + 2.39 \times 10^{-3} \times t \text{ (°C)}; \quad (1150 < t < 1550) \dots\dots\dots (6)$$

5.1.2 共晶線

鉄-黒鉛系共晶については EPSTEIN の著書⁶⁾や 1948年の Metals Handbook⁴⁾では 1135°C, 4.25%C を採用している。しかし、RUEP らが 1153°C⁸³⁾, および 1152°C⁹¹⁾, 加瀬が 1155°C¹¹⁹⁾, PIWOWARSKY が 1154~5°C⁸⁵⁾ というように古くから 1152~1155°C を報告したものが多く、近くは DARKEN ら⁴¹⁾も 1153°C を与えているところから、HANSEN は 1958 年の状態図⁷⁾でこの 1153°C



第24図 オーステナイトに対する黒鉛の溶解度曲線



第25図 フェライトに対するセメントタイトと黒鉛の溶解度曲線

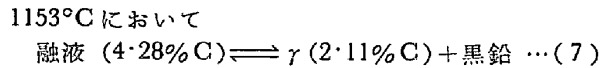
を採用している。最近 HEUMANN ら⁸⁹⁾は 1152°C を報告しているが、1153°C が一般に認められている¹²⁰⁾⁵²⁾²³⁾ので、ここでも鉄-黒鉛系共晶温度として 1153°C を採用する。

共晶炭素量については RUER ら⁹¹⁾が 4.25% C, CHIPMAN ら¹¹⁴⁾が 4.27% C を与えており、また BENZ ら²³⁾は NEUMANN ら¹¹⁸⁾の報告にもとづいて 4.26% C を採用しているが、これらはいずれもそれぞれの黒鉛溶解度線を外挿して共晶線との交点を求めたものである。著者は前項で黒鉛溶解度線として 1961 年の SCHENCK らの結果¹¹⁷⁾を採用したが、共晶点もその溶解度線と 1153°C の共晶線との交点をとつて 4.28% C を採用する。

第 4 表 フェライトに対する黒鉛の溶解度

温度 (°K)	セメンタイトの溶解度 (%) ⁹⁸⁾	黒鉛溶解度とセメンタイト溶解度との比 ¹²⁴⁾	黒鉛の溶解度 (%)
298	3.92×10^{-12}	3.2×10^{-4}	1.25×10^{-15}
400	1.41×10^{-8}	4.7×10^{-3}	6.63×10^{-11}
500	1.88×10^{-6}	2.6×10^{-2}	4.89×10^{-8}
600	4.22×10^{-5}	8.7×10^{-2}	3.67×10^{-6}
700	3.55×10^{-4}	2.07×10^{-1}	7.35×10^{-5}
800	2.00×10^{-3}	3.9×10^{-1}	7.80×10^{-4}
900	7.50×10^{-3}	6.3×10^{-1}	4.73×10^{-3}
1000	2.18×10^{-2}	8.7×10^{-1}	1.90×10^{-2}

なおこの共晶温度において融液および黒鉛と平衡するオーステナイト E' の炭素含有量については、4.2.2 ですでに触れたように、1948 年の Metals Handbook⁴⁾では 1.98%、また 1958 年の HANSEN の状態図⁷⁾では 2.03% としている。このほか最近では HENMANN ら⁸⁹⁾が 1.86% C, SCHEIL ら⁹⁰⁾は 1.98% C と報告しているが、本稿では前述の BENZ ら²³⁾によつて決定された γ 固相線と共晶線 (1153°C) の交点 2.11% を採用することとした。したがつて、鉄-黒鉛系の共晶反応は次式で表わされる。



5.2 凝固後の相変化

5.2.1 黒鉛のオーステナイトに対する溶解度曲線 E'S'

E'S' 線については 4.2.2 ですでに述べたように、SÖHNCHEN ら⁹²⁾, WELLS³⁴⁾, GURRY⁴⁰⁾ および SMITH²²⁾ の測定結果があり、また最近では HEUMANN ら⁸⁹⁾ の格子定数測定による報告と、SCHEIL ら⁹⁰⁾ の CO/CO₂ ガス平衡による報告とがある。これらを一括して第 24 図に示したが、HEUMANN らの結果は他の測定値にくらべてかなり低炭素側にずれている。もつとも新しい SCHEIL らの測定値⁹⁰⁾は WELLS の共析点³⁴⁾および GURRY の測定値⁴⁰⁾と 1100°C 以下の範囲でよく一直線上に乗り、よ

第 5 表 鉄-炭素系状態図の主なる点および相境界線の炭素量 (wt%)

温度 (°C)	相変化	δ 固相線	δ 液相線	$\delta/\delta+\gamma$	$\delta+\gamma/\gamma$	γ 固相線*	γ 液相線	L/L + G**	L/L + Fe ₃ C	$\gamma/\gamma + G$	$\gamma/\gamma + Fe_3C$	$\alpha/\alpha + \gamma$	$\alpha + \gamma / \gamma$	$\alpha/\alpha + G$	$\alpha/\alpha + Fe_3C$
1536	純鉄の融点	0	0					5.19							
1530		0.02	0.08					5.18							
1515		0.05	0.26					5.14							
1500		0.08	0.44					5.11							
1494	包晶反応	0.10	0.51	0.10	0.18	0.18	0.51	5.09							
1475		0.07	0.13	0.07	0.13	0.30	0.80	5.05							
1450		0.04	0.08	0.04	0.08	0.44	1.18	4.99							
1400		0.005	0.01	0.005	0.01	0.72	1.86	4.87							
1392	A ₄ 変態点	0	0	0	0	0.77	1.95	4.85							
1300						1.28	2.95	4.63							
1200						1.85	3.90	4.39							
1153	黒鉛共晶					2.11	4.28	4.28							
1147	セメンタイト共晶					2.14	4.32		4.32						
1100										1.87	1.93				
1000										1.54	1.55				
911	A ₃ 変態点									1.15	1.27				
900										1.21	1.24	0.001	0.02		
800										0.85	0.95	0.013	0.32		
780	純鉄のキュリー温度 (A ₂)									0.79	0.88	0.016	0.41		
738	黒鉛共析									0.69	0.79	0.0208	0.69	0.0208	
727	セメンタイト共析									0.765	0.0218	0.765	0.765	0.0190	0.0218
700														0.0137	0.0169
600														0.0032	0.0051
500														0.0004	0.0012
400														<0.0001	0.0002
213	セメンタイトのキュリー温度 (A ₀)													<0.0001	<0.0001

* t (°C) = 1528.4 - 177.9 × wt% C ** wt% C = 1.52 + 2.39 × 10⁻³ × t (°C)

い一致を示しているので、本稿では図の点線のように結んでこれを E'S' 線として採用することとした。なおその上端 E' 点は前述の 1153°C, 2.11% C に一致させた。第 24 図中には先に採用したセメント溶解度線も併記したが、上記 E'S' 線の採用によつて両線の間隔は従来よりかなり接近したものとなった⁹⁰⁾。

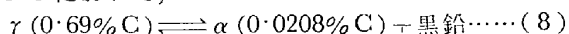
5.2.2 共析線 P'S'K' 線

鉄-黒鉛系共析反応の温度について古くは RUER¹²¹⁾ が加熱で 746°C, 冷却で 720°C, 平均 733°C と報告し、また WELLS³⁴⁾ は 738±3°C を与えている。最近では HEUMANN ら⁸⁹⁾ の 735°C という報告もあるが、ここでは HANSEN⁷⁾ および BENZ ら²³⁾ の選定にしたがい WELLS³⁴⁾ の 738°C を採用する。

共析炭素量について RUER¹²¹⁾ は 0.7% C, SÖHNCHEN ら⁹²⁾ は 0.85% C, WELLS³⁴⁾ は 0.69% C, HEUMANN ら⁸⁹⁾ が 0.77% と報告しているが、4.2.3 の A₃ 線と上記の 738°C との交点として、0.69% C を採用する。

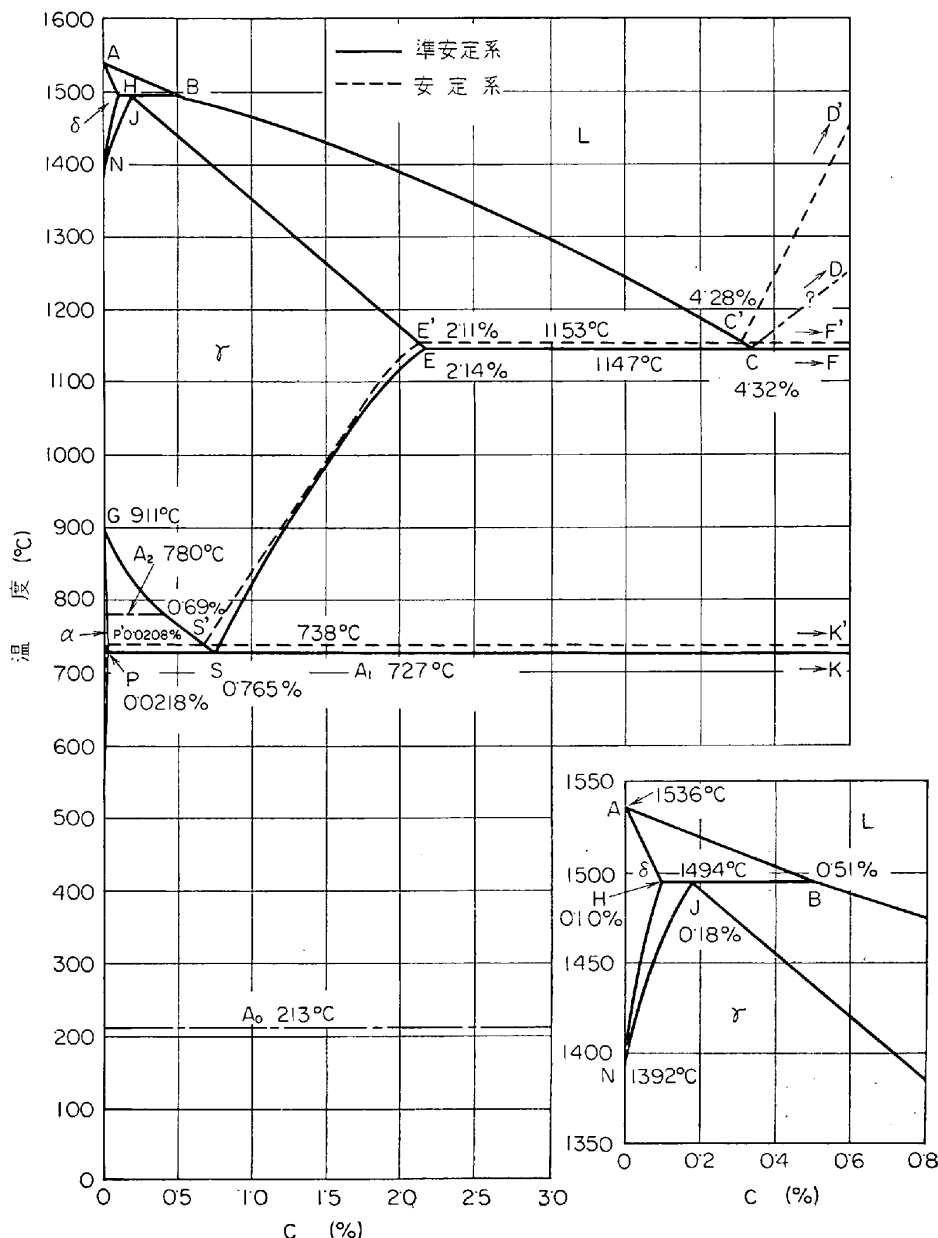
また共析温度におけるフェライト中の黒鉛の最大固溶度 (P' 点) について DARKEN ら¹²²⁾ は 0.023% C としているが、本稿では前述の 4.2.5 で採用した SMITH⁹³⁾ の計算による GP 線と 738°C の共析線との交点から 0.0208% C を採用する。したがつて、鉄-黒鉛系の共析反応は次式で表わされる。

738°C において、



5.2.3 フェライトに対する黒鉛の溶解度曲線 P'Q'

P'Q' 線については信頼に足る実測値はほとんどなく、熱力学的数値から計算されたものとして HILLERT¹²³⁾ および DARKEN と GURRY¹²⁴⁾ の報告がある。しかし、それらの計算に用いられたセメントの溶解度は内耗による測定結果であつて、4.2.5 で述べたように、内耗から求められたセメント溶解度より、前述の SMITH によつて計算されたセメント溶解度⁹³⁾を用いる方がよいと考えられる。そこで DARKEN と GURRY¹²⁴⁾ によつて与えられているフェライト中の黒鉛溶解度とセメント溶解度の比、および上述の SMITH のセメント溶解度の計算結果⁹³⁾を用いて、黒鉛溶解度を計算すると第 4 表のようになる。また、この数値をセメント溶解度とともに第 25 図に示した。この図の黒鉛溶解度線



第26図 最も新しい鉄-炭素系状態図 (田中編)

の上端は、前節で採用した P' 点 (738°C, 0.0208% C) で GP 線および P'S'K' 線と交わるように引いた。

6. 著者の提案する鉄-炭素系複平衡状態図

以上、鉄-炭素系複平衡状態図の各部の詳細について検討してきたが、それぞれの項で採用した現在の時点でもつとも信頼できると思われる測定結果あるいは計算結果から、もつとも新しい状態図を構成すると第 26 図のようになる。また主な点および相境界線の温度と炭素量を一括して第 5 表にまとめた。

7. 結 言

最近の鉄-炭素系状態図に関係した研究論文を展望して、状態図の各部分の詳細につき吟味し、現在の時点でもつとも信頼できる数値を選んで最新の状態図を構成した。緒言で述べたように、これらの数値の中にはかなり

決定版に近いと思われるものも散見される一方、まだまだ不確実な部分、あるいはほとんど実測値のない部分さえあり、今後の研究にまたねばならぬところが多いことを痛感する。

鋼と鑄鉄の境界が永らく1.7% C におかれていたことはすでに述べたが、その考え方は要するに状態図のE点を両者の境界にしようとするものであり²⁾、したがってこの1.7%という数字は今日では2.14%に変更する必要がある。2.14% C といえば実用的には鋼よりむしろ鑄鉄に近く、しかも2.14% がまた変わることも予想されるので、その意味では状態図にもとづいて科学的に分類するといつても多少実用に即しないうらみがある。さりとて可鍛性の有無によつても明快な区別は不可能であり、ほかに名案も見当たらないところから、一応E点、すなわちオーステナイト1相にすることができかどうかの限界の炭素量で鋼と鑄鉄を分類することは次善の策としてやむを得ないと考えられる。同様にP点すなわち、フェライト1相にすることができかどうかの限界の炭素量で鋼と鉄(工業用純鉄)を区別することとしたい。

なお、今後の研究によつて今日の状態図の形が根本的に変更を余儀なくされることはあまりないであろうと考えたいが、長崎²⁴⁾が示唆しているように、はたして鉄-黒鉛系という安定系と、鉄-セメンタイト系という準安定系とで共晶温度などの値が違うという複平衡図が意味をもっているのかどうかのお疑問であり、またこれと関連して共晶温度から共析温度にいたる領域など、本格的な研究によつて大幅に様相を変える可能性がないとはいえないであろう。

最近、高圧下における固相平衡の問題が研究されるようになり、純鉄のA₃変態点は常圧の911°C から77 kbar*の高圧下では550°Cにまで降下し¹²⁵⁾、理論的計算¹²⁶⁾によれば168 kbarで0°Kにまで降下すること、鉄-セメンタイト系共析点は高圧により低温低炭素側に移動し、42 kbarのもとでは660±5°C、0.25% Cに達して¹²⁷⁾、炭化物析出やA₁点以下での変態生成物の様子がかかなり変化すること¹²⁸⁾¹²⁹⁾、さらには1300°Kで均一圧力2000 kg/cm²のもとでは鉄-黒鉛系が準安定、鉄-セメンタイト系が安定となり、また1000°Kでは5000 kg/cm²で同様の安定・準安定の逆転が起こること¹²⁹⁾など、興味ある研究が発表され始めている。これらについては広根¹³⁰⁾およびDAVIS¹³¹⁾の詳細な解説があるので、それらを参照されたい。

終わりに、筆者の菲才と調査不足のために不備の点が多々あることを懸念し、読者諸賢のご叱正をお願いする次第である。

なお、キュリー温度、黒鉛の結晶構造その他についてご教示下さった東京大学阿部秀夫教授、ならびに炭化物の結晶構造についてご教示下さった東京工業大学長倉繁磨助教授に深く感謝いたします。また図面作製に協力された湯沢一郎君にお礼を申し上げます。

* 1 kbar = 10⁹ dyne/cm² = 987 atm

文 献

- 1) 本多, 高木: 東北大学理科報告, 1 (1912), p. 207, 2 (1913), p. 203
- 2) 本多: 金属の研究, 1 (1924), p. 58
- 3) A. M. PORTVIN: Metal Prog., 25 (1934) 6, p. 51
- 4) J. B. AUSTIN: Metals Handbook, (1948), p. 1181, [ASM]
- 5) M. HANSEN: Der Aufbau der Zweistofflegierungen, (1936), p. 360~371, [Springer-Verlag OHG, Berlin]
- 6) S. EPSTEIN: The Alloys of Iron and Carbon, 1, Constitution, (1936), p. 25~160, [McGraw-Hill Book Co., Inc., New York]
- 7) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 353~365, [McGraw-Hill Book Co., Inc., New York]
- 8) R. P. ELLIOTT: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, p. 212~214, [McGraw-Hill Book Co., Inc., New York]
- 9) A. SAUVEUR: The Metallography and Heat Treatment of Iron and Steel, (1935), p. 446~469, [McGraw-Hill Book Co., Inc., New York]. 石山ほか訳: 鉄鋼の金属組織学と熱処理, (1943), p. 643~670, [科学主義工業社]
- 10) A. SAUVEUR: Trans. AIME, 26 (1896), p. 867
- 11) W. C. ROBERTS-AUSTEN: Proc. Inst. Mech. Eng., (1897), p. 31
- 12) W. C. ROBERTS-AUSTEN: Ibid., (1899), p. 35
- 13) H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM: J. Iron Steel Inst., 58 (1900) 2, p. 311
- 14) R. RUER and R. KLESPPER: Ferrum, 11 (1914), p. 257
- 15) H. C. H. CARPENTER and B. F. E. KEELING: J. Iron Steel Inst., 65 (1904), p. 224
- 16) N. GUTOWSKY: Metallurgie, 6 (1909), p. 731
- 17) 茅: 東北大学理科報告, Ser. 1, 14 (1925), p. 529
- 18) 本多, 遠藤: 同上, 16 (1927), p. 235
- 19) 海野: 同上, 23 (1935), p. 720
- 20) F. KÖRBER, F. W. OELSEN, H. SCHOTTKY and H. WIESTER: Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff und die Grundlagen der Wärmebehandlung des Stahles, 3 Aufl. (1949). (Bericht Nr. 180 des Werkstoffausschusses des VDEh.)
- 21) R. F. MEHL and C. WELLS: Trans. AIME, 125 (1937), p. 429
- 22) R. P. SMITH: J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), p. 1163
- 23) M. G. BENZ and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 323, 888
- 24) 長崎: 金属, No. 422 (1964.5/1), p. 25
- 25) O. W. ELLIS: Iron & Steel Inst. (London), Carnegie Schol. Mem., 15 (1926), p. 195
- 26) J. H. ANDREW and D. BINNIE: J. Iron Steel

- Inst., 119 (1929), p. 309
- 27) *W. E. JOMINY*: Trans. Amer. Soc. Metals, 16 (1929), p. 372
- 28) *F. ADCOCK*: J. Iron Steel Inst., 135 (1937), p. 281
- 29) 文献 6), p. 145~153
- 30) 浜住: 軋近鉄鋼および特殊鋼 (1944), p. 19 [内田老鶴圃]
- 31) 浜住: 新金相学 (1961), p. 181, [三栄出版社]
- 32) *W. Hume-ROTHERY* and *G. V. RAYNOR*: The Structure of Metals and Alloys, 4th ed. (1962), p. 260 [The Inst. of Metals, London]
- 33) *R. RUER* and *F. GOERENS*: Ferrum, 14 (1916-17), p. 161
- 34) *C. WELLS*: Trans. Amer. Soc. Metals, 26 (1938), p. 289
- 35) *R. P. SMITH* and *L. S. DARKEN*: Trans. Met. Soc., AIME, 215 (1959), p. 727
- 36) *L. S. DARKEN* and *R. W. GURRY*: Physical Chemistry of Metals, (1953), p. 337~39, [McGraw-Hill Book Co., Inc., New York]
- 37) *H. A. SCHWARTZ*: Trans. Amer. Soc. Metals, 23 (1935), p. 126
- 38) 岩瀬, 佐野: 鉄と鋼, 21 (1935), p. 220
- 39) *J. CHIPMAN*: 文献 37) に対する討論
- 40) *R. W. GURRY*: Trans. AIME, 150 (1942), p. 147
- 41) *L. S. DARKEN* and *R. W. GURRY*: Ibid., 191 (1951), p. 1015
- 42) *R. P. SMITH*: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 954
- 43) *F. OSMOND*: J. Iron Steel Inst., 1 (1890), p. 38
- 44) 文献 36), p. 396
- 45) *W. Hume-ROTHERY* and *R. A. BUCKLEY*: J. Iron Steel Inst. 202 (1964) 4, p. 531
- 46) *J. R. PATTISON* and *P. W. WILLOWS*: Ibid., 183 (1956), p. 390
- 47) *H. E. CLEAVES* and *J. M. HIEGEL*: J. Res. Nat. Bur. Stand., 28 (1942), p. 643; *J. G. THOMPSON* and *H. E. CLEAVES*: Ibid., 16 (1936), p. 105
- 48) *C. J. BOULANGER*: Compt. rend., 241 (1955), p. 1133; Rev. Metall., 53 (1956) 4, p. 311
- 49) *G. B. HARRIS* and *W. Hume-ROTHERY*: J. Iron Steel Inst., 174 (1953), p. 212
- 50) *W. S. GIBSON* and *W. Hume-ROTHERY*: Ibid., 189 (1958), p. 243
- 51) *A. HELLAWELL* and *W. Hume-ROTHERY*: Phil. Trans. Roy. Soc., 249 (1957), A, p. 417
- 52) *R. A. BUCKLEY* and *W. Hume-ROTHERY*: J. Iron Steel Inst., 196 (1960), p. 403
- 53) *J. R. LEE*: Ibid., 194 (1960), p. 222
- 54) *R. A. BUCKLEY* and *W. Hume-ROTHERY*: ELLIOTT and BENZ の質問に対する回答, Ibid., 200 (1962), p. 142
- 55) *J. F. ELLIOTT* and *M. GLEISER*: Thermochemistry for Steelmaking, I (1960), p. 57, [Addison Wesley Pub. Co. Inc., Reading, Mass]
- 56) 佐藤: 東北帝国大学工学報告, 8 (1929), p. 27
- 57) *C. WELLS*, *R. A. ACKLEY* and *R. F. MEHL*: Trans. Amer. Soc. Metals, 24 (1936), p. 46
- 58) Metals Handbook, 8th ed. (1961), p. 11 [ASM]
- 59) *C. J. SMITHELLS*: Metals Reference Book, 4th ed., III (1967), p. 757 [Butterworths, London]
- 60) 阿部, 井形: 応用金属物理学実験法 (1961), p. 150 [コロナ社]
- 61) 茅: 強磁性 (1952), p. 47 [岩波書店]
- 62) *R. M. BOZORTH*: Ferromagnetism (1951), p. 723 [D. Van Nostrand Co., New York]
- 63) *C. KITTEL*: Introduction to Solid State Physics, 2nd ed., (1953), p. 407 [John Wiley, New York]
- 64) *J. K. STANLEY*: Electrical and Magnetic Properties of Metals, (1963), p. 231, [ASM]
- 65) 文献 62), p. 271, 432
- 66) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 20 (1956), p. 340
- 67) *P. BLUM* and *R. PAUTHENET*: Compt. rend., 237 (1953), p. 1501
- 68) *R. RUER*: Z. anorg. Chem., 117 (1920), p. 209
- 69) 都竹, 山本, 奥本: 球状黒鉛鑄鉄の理論と実際, 5, 黒鉛の構造と物性 (1966), p. 91 [丸善]
- 70) *J. BASSET*: Brennstoffchem., 23 (1942), p. 127
- 71) 野田, 松岡: 工業化学雑誌, 63 (1960) 3, p. 465
- 72) *Z. S. BASINSKI*, *W. Hume-ROTHELY* and *A. L. SUTTON*: Proc. Roy. Soc., A229 (1955), p. 459
- 73) *G. H. COCKETT* and *C. D. DAVIS*: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 110
- 74) *S. NAGAKURA*: J. Phys. Soc. Japan, 14 (1959), p. 186
長倉: 材料科学, 3 (1966) 2, p. 70
- 75) *J. K. SÉNATEUR*, *R. FRUCHART* and *A. MICHEL*: Compt. rend., 255 (1962), p. 1615
- 76) *R. FRUCHART*, *J. P. SÉNATEUR*, *J. P. DOUCHAUD* and *A. MICHEL*: Ibid., 260 (1965), p. 913
- 77) *A. TAYLOR* and *B. J. KAGLE*: Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures, (1963), p. 255 [Dover Pub., Inc.]
- 78) *Z. G. PINSKER* and *S. V. KAVERIN*: Kristallografiya, 1 (1965), p. 1
- 79) 文献 69), p. 83
- 80) *B. E. BACON*: Acta Cryst., 3 (1950), p. 320; 5 (1952), p. 392
- 81) *B. E. BACON*: Ibid., 4 (1951), p. 558
- 82) *W. WRAZEJ*: Nature, 163 (1949), p. 212
- 83) *J. F. ELLIOTT* and *M. G. BENZ*: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 888
- 84) *J. F. ELLIOTT* and *M. G. BENZ*: 文献 52) に対する討論, J. Iron Steel Inst., 200 (1962), p. 142
- 85) 海野: 東北大学理科報告, 16 (1927), p. 235;

- J. Inst. Metals, 37 (1927), p. 45
- 86) 文献 36), p. 414
- 87) R. RUER: Z. anorg. Chem., 117 (1920), p. 249
- 88) E. PIWOWARSKY: Stahl u. Eisen, 54 (1934), p. 82
- 89) T. HEUMANN and J. GROSSE-WÖRDEMANN: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 35
- 90) E. SCHEIL, T. SCHMIDT and J. WÜNNING: Ibid., 32 (1961), p. 251
- 91) R. RUER and J. BIREN: Z. anorg. Chemie, 113 (1920), p. 98
- 92) E. SÖHNCHEN and E. PIWOWARSKY: Arch. Eisenhüttenw., 5 (1931), p. 111
- 93) A. BRAMLEY and H. D. LORD: J. Chem. Soc., (1932), Part 1, p. 1641
- 94) K. K. KELLY: U.S. Bur. Mines Bull., (1937), p. 407
- 95) P. GENDREL and L. JACQUE: Compt. rend., 246 (1958), p. 596
- 96) W. A. PENNINGTON: Trans. Amer. Soc. Metals, 37 (1946), p. 48
- 97) J. K. STANLEY: Trans. AIME, 185 (1949), p. 752
- 98) R. P. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 105
- 99) E. LINDSTRAND: Acta Met., 3 (1955), p. 431
- 100) L. J. DIJKSTRA: Trans. AIME, 185 (1949), p. 252
- 101) C. A. WERT: Phys. Rev., 79 (1950), p. 601
- 102) P. STARK, B. L. AVERBACH and M. COHEN: Acta Met., 6 (1958), p. 149
- 103) J. SINGER and E. S. ANOLICK: J. App. Phys., 30 (1959), p. 193 S; Trans. AIME, 218(1960), p. 405
- 104) G. BORELIUS and S. BERGLUND: Arkiv Fysik, 4 (1952), p. 173
- 105) E. P. PETROVA, M. I. LAPSHINA and L. A. SHVARTSMAN: Doklady Akad. Nauk SSSR, 121 (1958), p. 1021; Soviet Phys. "Doklady", 3 (1958), p. 872; Chem. Abstract, 54 (1959), p. 24106 d
- 106) B. I. BRUK: Doklady Akad. Nauk SSSR, 128 (1959), p. 709; Chem. Abstract, 55 (1960), p. 82436 b
- 107) P. BRISSONNEAU: Compt. rend., Acad. Sci., Paris, 244 (1957), p.1341; Phys. and Chem. of Solids, 7 (1958), p. 22
- 108) G. LAGERBERG and A'Ke JOSEFSSON: Acta Met., 3 (1955), p. 236
- 109) 青木, 関野, 藤島: 鉄と鋼, 48 (1962) 2, p.156
- 110) R. P. SMITH: J. Amer. Chem. Soc., 70(1948), p. 2724
- 111) 文献 36) p. 418
- 112) L. KAUFMAN, S. RADCLIFFE and M. COHEN: Thermodynamics of Interstitial Solid Solutions, Semiannual Report No. 2, May 1, 1960 to Nov. 1, 1960, p. 38
- 113) J. KRAMER, G. POUND and R. MEHL: Acta Met., 6 (1958), p. 763
- 114) J. CHIPMAN et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 1215
- 115) J. A. KITCHENER, J. O'M BOCKRIS and D. A. SPRATT: Trans. Faraday Soc., 48 (1952), p. 608
- 116) 的場, 万谷: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 790
- 117) H. SCHENCK and G. PERBIX: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 123
- 118) F. von NEUMANN and H. SCHENCK: Ibid., 30 (1959), p. 477
- 119) 加瀬: 東北大学理科報告, 19 (1930), p. 17
- 120) E. T. TURKDOGAN and L. E. LEAKE: J. Iron Steel Inst. 179 (1955), p. 39
- 121) R. RUER: Z. anorg. Chem., 117 (1920), p. 249
- 122) 文献 36), p. 399
- 123) M. HILLERT: Acta Met., 2 (1954), p. 11
- 124) 文献 36), p. 401
- 125) H. M. STRONG: Progress in Very High Pressure Research, (1961), p. 182 [Wiley, New York]
- 126) L. KAUFMAN: Progress in Very High Pressure Research, (1961), p. 194, discussion [Wiley, New York]
- 127) S. V. RADCLIFF, M. SCHATZ and S. A. KULIN: J. Metals, 12 (1960), p. 731; J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 143
- 128) 鈴木, 藤田: 鉄と鋼, 52 (1966) 11, p. 124 講演概要
- 129) T. P. ERSHOVA and E. G. PONYATOVSKII: Doklady Akad. Nauk SSSR, 151 (1963), p.1364
- 130) 広根: 日本金属学会報, 2 (1963) 12, p. 683
- 131) R. S. DAVIS: in "Iron and Its Dilute Solid Solutions", (1963), p. 61, [Wiley, New York]