

亜共析鋼のフェライト・パーライト変態に対する 組織自由エネルギー理論の応用

戸田 佳明*・宮崎 亨*2

An Application of the System Free Energy Theory to the Ferrite/Pearlite Transformation in Hypo-eutectoid Steel

Yoshiaki TODA and Toru MIYAZAKI

Synopsis : The kinetics of pearlite transformation in Fe-0.5mass%C steel has theoretically been investigated based on the system free energy theory proposed by us, by which the kinetics of phase transformation for each phase can be estimated according to its energy priority. The interlamellar spacing of pearlite is precisely predicted by the energy analysis, and the calculated time-temperature-transformation diagrams consist with the experimental ones. It is obvious that the system free energy theory is also effective for analyzing the lamellar structure produced by, e.g., the pearlite transformation in steel.

Key words : Fe-0.5mass%C; pearlite transformation; interlamellar spacing; TTT-diagram; energy analysis.

1. 緒言

新材料に対する要求が多種多様で、短時間に開発しなければならない現代においては、膨大な時間と手間をかける実験重視の試行錯誤的な開発方法では、あまりに非合理的である。今後は多くの実用材料についての諸情報を、固体物理や物性論、物理化学などの基礎的な知識に基づいて整理し、様々な条件に対し材料がどのような内部構造に変化するか、その内部構造と物性にはどのような関連があるかを明らかにして、所望の特性を持った材料を理論的に設計することが必要である。

われわれは、以前より、時効に伴う組織変化を理論的に予測する手法として、組織自由エネルギー理論¹⁻³⁾を提唱し、これまでにAl-Zn合金⁴⁾、Nb-Zr合金⁵⁾等に適用し、その有効性を示してきた。

本研究では、この理論を鋼のパーライト変態に応用して、計算により恒温変態曲線を予測し、実験結果と比較、検討することを目的とする。

2. Fe-0.5mass%Cのパーライト変態に対する実験的検討

2.1 実験方法

市販鋼 Fe-0.5mass%C合金を、熱間圧延により厚さ約1 mmの板状試料とした。これらの試料を、縦型電気炉にて、オーステナイト(γ)単相領域の1273Kで3.6 ks溶体化処

理した後、873K、923K、973Kの各時効温度に昇温した塩浴中に直接焼入れ、種々の時間等温時効を行った。時効処理後、試料は氷水中に焼入れた。なお、このときの試料の平均結晶粒半径は、約13 μm であった。得られた試料の初析フェライト(α)、パーライト各相の時効に伴う体積率変化を、3%ナイトール液を用いて腐食した試料を光学顕微鏡にて観察し、その顕微鏡写真を面分析することによって測定した。また、パーライト組織のラメラ間隔の測定には、透過型電子顕微鏡(JEM-2000EX 加速電圧160 kV)を用いた。電子顕微鏡用の薄膜試料は、過塩素酸酢酸液(HClO_4 : $\text{CH}_3\text{COOH}=1:4$)を使用した電解研磨(条件:電圧5-15 V, 液温約283K)により作成した。

2.2 実験結果

2.2.1 時効温度に伴うラメラ間隔の変化

Fig. 1は、873Kで、パーライト変態が十分に進行するまで時効したときの内部組織を、透過型電子顕微鏡で観察したものである。これより、この時効温度におけるパーライト組織のラメラ間隔を測定した。ただし、この写真は、必ずしも板状ラメラ組織を垂直方向から観察しているとは限らないので、20以上の場所で測定したラメラ間隔の中で、最小のものから5番目までのデータの平均値を、この時効温度におけるパーライト組織のラメラ間隔とした。同様に、他の変態温度におけるラメラ間隔を測定した結果を、Fig. 2に示す。横軸が時効温度、縦軸がラメラ間隔で、図中の●が本実験結果である。また、以前、Mehlらが測定した結果⁶⁾を、比較のために○△□の各点で示した。従来

平成9年12月19日受付 平成10年9月18日受理 (Received on Dec. 19, 1997; Accepted on Sep. 18, 1998)

* 名古屋工業大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)

*2 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology)

より、ラメラ間隔と過冷度は、組成によらず反比例の関係にあることが知られている⁷⁾が、本実験結果もこの傾向とよい一致を示した。

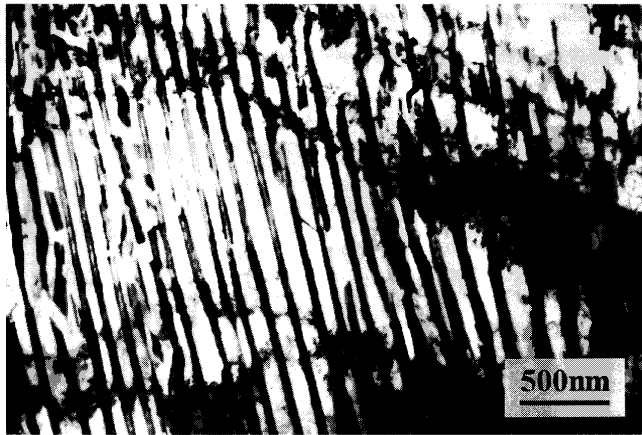


Fig. 1. Transmission electron micrographs of Fe-0.5-mass%C alloy transformed at 873K.

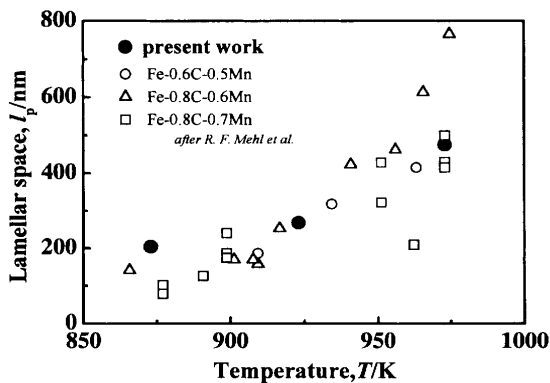


Fig. 2. Experimental changes of the interlamellar spacing with the transformation temperature. The solid circles show the results of present study of Fe-0.5mass%C alloy and the open marks show the results of the other Fe-C alloys by R. F. Mehl et al.⁶⁾

2.2.2 TTT図の作成

Fig. 3は、923Kで(a)16 s, (b)32 s, (c)64 s時効した試料の光学顕微鏡写真である。写真中の黒い部分がパーライト組織であり、また、粒界からは初析 α 相が析出しているのが観察される。時効の進行に伴い、パーライト組織の領域が増加していき、(c)においては、初析 α 相以外の領域は全てパーライト組織になっているのが分かる。これらの写真を面分析することにより、パーライト組織の試料全体に対する体積率を測定し、かつ、他の変態温度における内部組織変化についても同様に観察を行って、その結果をTTT図にまとめると、Fig. 4のようになる。 Δ は γ 相に初析 α 相が析出した組織、 \circ ではさらにパーライト組織が観察され、 \square ではパーライト変態が終了し、初析 α 相とパーライト組織のみが観察された点を示している。これらの実験結果より、パーライト変態の開始と終了を示す変態曲線を、それぞれ図中の点曲線と実曲線のように引くことができる。

以上が、Fe-0.5mass%C合金のパーライト変態に関する実験結果である。

3. 組織自由エネルギー理論に基づくパーライト変態の解析

3.1 組織自由エネルギー理論の概要

今回実験を行った温度範囲でのパーライト組織の形成過程を、組織自由エネルギー理論¹⁻³⁾を用いて、計算により予測した。

まず、組織自由エネルギー理論について簡単に説明する。Fig. 5は相分解に伴う自由エネルギー変化を模式的に示したものである。平均組成 X_0 の過飽和固溶体が組成 X_1 と X_2 に相分離した場合、自由エネルギーは G_s から G_0 まで減少すると考えられている。しかし、実際には、2相分離した

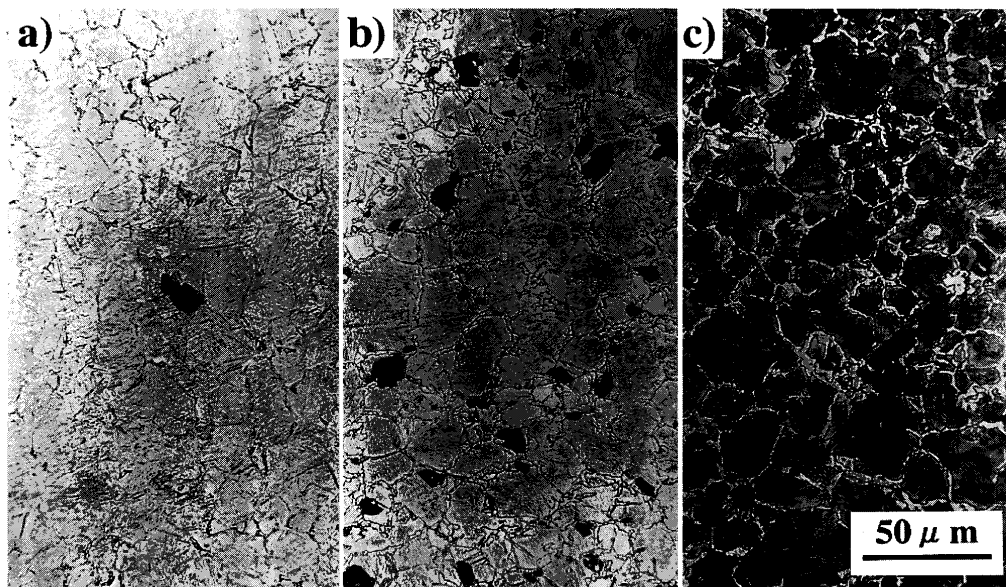


Fig. 3. Optical micrographs of Fe-0.5mass%C alloy transformed at 923K for (a) 16 s, (b) 32 s, (c) 64 s.

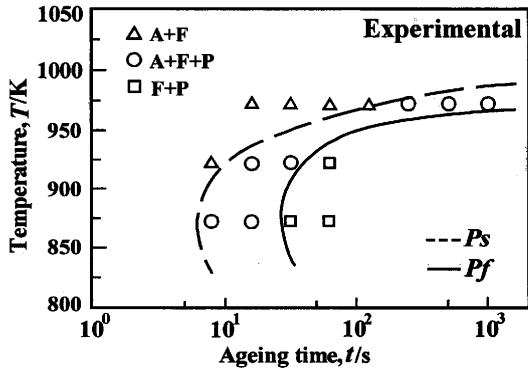


Fig. 4. The present experimental TTT diagram of Fe-0.5mass%C alloy. ($\gamma+\alpha$) is observed at triangles, ($\gamma+\alpha$ +pearlite) at circles and (α +pearlite) at squares. The dashed curve shows the c-curve of the pearlite transformation start and the close one shows that of the pearlite transformation finish.

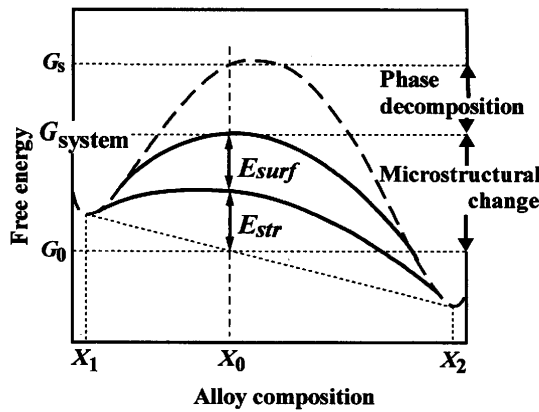


Fig. 5. A schematic drawing of the free energy changing with phase decomposition and microstructural development. The dashed curve is the chemical free energy of the solid solution, E_{surf} the interfacial energy and E_{str} the elastic strain energy.

ことにより弾性歪エネルギー E_{str} や、界面エネルギー E_{surf} などの付加的なエネルギーが発生し、組織全体としては G_{system} までしか減少せず、残りの $(G_{system} - G_0)$ は、相分離後の析出物の凝集粗大化や、非整合化などの組織変化の過程で減少することになる。そこで、組織のもつ全エネルギー、すなわち組織自由エネルギー G_{system} の減少過程を評価し、その場におけるエネルギーの最小状態を達成しながら組織変化は進行すると考えることで、組織変化を予測する手法が本理論である。

よって、組織自由エネルギー G_{system} は、以下の式で表すことができる。

$$G_{system} = G_0 + E_{str} + E_{surf} \quad (1)$$

ただし、この式が適用できるのは、系全体が単一の相分解機構によって組織変化を示す場合に限られる。実材料においては、例えば、粒内での連続析出に並行して、粒界から不連続析出が進行するように、複数の反応が同時に進行して、様々な組織を形成することがある。その場合の系全体

の組織自由エネルギーは、それぞれの組織の G_{system} と、その組織の系全体に対する体積率(phase fraction)の積を、系に存在する組織の種類だけ足し合わせた値になる。よって、この場合の系全体の組織自由エネルギーは、次式にて与えられる。

$$G_{system} = \sum_i \left\{ f_i (G_{0,i} + E_{str,i} + E_{surf,i}) \right\} \quad (i = \text{microstructure}) \quad (2)$$

$G_{0,i}$, $E_{str,i}$, $E_{surf,i}$ は、それぞれ組織 i の化学的自由エネルギー、弾性歪エネルギー、および界面エネルギーであり、 f_i はその組織の phase fraction を示す。

3.2 計算モデルおよび各エネルギーの評価法

本計算では、 γ 相結晶粒界から、状態図上の平衡組成に相分離した板状ラメラのパーライト組織が、粒内に向かって成長するようなモデルを考えた。また、変態の過程において、弾性歪エネルギーは一切生じていないものとした。パーライト組織の形成は、 γ 相とパーライト組織の界面である先進粒界での溶質原子の拡散によってのみ支配されると考え、先進粒界の移動速度 v_p を以下のように導出した。まず、C原子が先進界面内において、パーライト組織の形成に必要な有効拡散距離 l だけ拡散すると、先進界面は先進粒界幅 δ だけ移動する。これに要する拡散時間 t_δ は、先進粒界内におけるC原子の粒界拡散係数 D_p を用いて、

$$t_\delta = l^2 / D_p \quad (3)$$

と表される。これより、先進界面が距離 d だけ進むのに要する時間 t_0 は次式にて与えられる。

$$t_0 = dt_\delta / \delta = d^2 / (\delta D_p) \quad (4)$$

さらに $t_0 = 1$ とした場合の d は、先進粒界の移動速度 v_p に等しい。従って次式が与えられる。

$$v_p = \delta D_p / l^2 \quad (5)$$

本計算では、 l の値をラメラ間隔の半分と仮定した。

γ 相結晶粒界からパーライト組織が形成された場合、系には、 γ 相とパーライト組織の2つの組織が存在するので、系全体の組織自由エネルギー G_{system} は、それぞれの組織の組織自由エネルギー G_{system}^γ と G_{system}^p 、そして、パーライト組織の系全体に対する体積率を示す phase fraction, f_p を用いて、次のように表される。

$$G_{system} = (1 - f_p) G_{system}^\gamma + f_p G_{system}^p \quad (6)$$

γ 相は単相なので、 G_{system}^γ は化学的自由エネルギー G_0^γ のみで求められるが、 G_{system}^p は化学的自由エネルギーの他に、 α 相とセメントイト(θ)相の界面に起因する界面エネルギー E_{surf}^p を加える必要がある。Fe-C合金の化学的自由エネルギーは、正則溶体近似を拡張したモデルにより求めた J. Ågren のデータ⁸⁾ を用いた。また組織 1 mol あたりの界面エネルギー E_{surf}^p は次式のように与えられる¹⁻³⁾。

$$E_{\text{surf}}^p = A\gamma_s V_m \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 A は組織単位体積あたりに存在する α 相と θ 相の界面積で、ラメラ間隔 l_p を用いて $A=2/l_p$ と与えられる。 γ_s は界面エネルギー密度で、変態温度 T の関数で表され、また、 V_m はパーライト組織1 molあたりの体積で、 α 相および θ 相の密度 ρ_α 、 ρ_θ から各相のモル体積を導き、 θ 相の体積分率 f を用いて次式で与えられる。ただし、 θ 相のモル体積は、Fe原子1 molとC原子1/3 molに対する体積とした。

$$V_m = \frac{M_{\text{Fe}}}{\rho_\alpha}(1-f) + \frac{M_{\text{Fe}} + 1/3M_{\text{C}}}{\rho_\theta} f \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 M_{Fe} と M_{C} はそれぞれFeおよびC原子の原子量である。ただし、 γ 相とパーライト組織の界面の影響は考慮しなかった。それは、粒界からパーライト組織が形成を始めるごく初期の段階を除いて、その界面積が、 α 相/ θ 相の界面積と比較して非常に小さいからである。

今ここで、パーライト組織のラメラ間隔が非常に短い場合は、式(5)より先進粒界の進む速度が速く、パーライトのphase fractionは単位時間内に大きく増加する。しかし、ラメラ間隔が短いために、式(7)より界面エネルギーが大きくなり、パーライト組織そのものが持つエネルギーは、 γ 単相のときからそれほど減少しない。一方、ラメラ間隔が比較的大きいときは、パーライトのphase fractionは短時間に大きく増加させることはできないが、組織そのものもつエネルギーは大きく下げることができる。そこで、それぞれの単位時間内において、ラメラ間隔 l_p を変化させて式(6)を計算し、 G_{system} が最も減少するようなラメラ間隔を導き、式(5)よりパーライト組織の成長量を決定した。Miyazakiらは、拡散相変態の時間進行に対し、定常状態における材料組織はエネルギー極小の状態になっており、その度合いは、原子の拡散に伴うエネルギーの時間変化率(dG/dt)で表されることを導いている⁹⁾。つまり、(dG/dt)の絶対値が小さい(=変態速度が遅い)現象ほど、定常状態近傍の反応であり、組織変化はエネルギーの谷間付近を通りながら進行している可能性が高いと言える。具体的にMiyazakiらは、拡散方程式に基づく動力的な解析とエネルギー最急降下パスを算出するエネルギー論的解析を比較することにより、拡散相変態の中でも比較の変態速度の速いスピノーダル分解の初期過程において、両者が完全に一致することを示している⁹⁾。本研究で対象にしているパーライト変態は、スピノーダル分解の場合よりも明らかに長い距離の原子の拡散によって系のエネルギーを下げる現象であり、従って、(dG/dt)の値も十分に小さいと考えられる。よって、本研究では、パーライト組織の成長に対して、エネルギー最急降下則が適用できると仮定して解析を行った。

また、本計算では、初析 α 相の析出のパーライト変態に

及ぼす影響も考慮した。本研究の光学顕微鏡観察より、初析 α 相は体積率0.36で平衡状態となったため、初析 α 相の変態率 X^α の時間変化が、以下のJohnson-Mehlの関係式¹⁰⁾に従うものとする。

$$X^\alpha = 0.36 \{1 - \exp(-kt^n)\} \dots\dots\dots (9)$$

k は反応速度定数に対応する係数、 n は時間指数と呼ばれるものである。これらの定数は、初析 α 相の体積率変化に関する本実験結果から、絶対温度 T の関数として次式のように求められた。

$$n = 1.1 \times 10^{-2} - 0.26T + 1.5 \times 10^{-4} T^2$$

$$\ln k = 66 - 7.6 \times 10^{-2} T \dots\dots\dots (10)$$

そして、式(9)と(10)より、初析 α 相が析出したことによる γ 相の組成変化および化学的自由エネルギー変化を導いて、パーライト変態に対する影響とした。

以上述べた計算方法を以下にまとめる。組織変化を予測しようとする合金組成、変態温度を設定した後、式(9)、(10)より変態時間 t_1 における初析 α 相の変態率を算出し、 γ 相の組成変化および自由エネルギー変化を導く。式(6)より、系全体の組織自由エネルギーが単位時間あたり最も減少するようなラメラ間隔 l_p を求め、式(5)に代入して、先進界面の移動速度からパーライト組織のphase fractionの変化量を求める。次に同様にして、時効時間 $t_2 > t_1$ におけるパーライト組織のそれを求め、これを、結晶粒内のパーライト組織のphase fractionが1になるまで繰返すことにより、パーライト変態の変態率変化を予測する。ここで、 γ 相の平均結晶粒径を r 、パーライト組織の成長幅を x とすれば、パーライト組織のphase fractionは x/r で求められる。これは、結晶粒径が小さいほど、パーライト組織の核生成サイトが多くなり、パーライト変態の完了までに要する時間が短くなることを意味する。

ただし、エネルギー論を用いて、初析 α 相およびパーライト組織の核生成を予測するには、 γ 相粒界のエネルギーの不均一場を考慮する必要があると思われ、解析が大変複雑になるため、本計算においては、核生成の問題について、以下に示すような単純化したモデルを用いた。初析 α 相については、その変態率が式(9)、(10)に従うものとした。パーライト組織については、計算における時効時間 t が、パーライト組織を形成するのに必要な距離だけC原子が拡散するのに要する変態時間が経過しており、かつ、パーライト組織が形成されることにより系全体の自由エネルギーが少しでも減少するような場合に、初析 α 相が析出する前に存在する全 γ/γ 相粒界面の1/6の粒界表面から、速やかにパーライト組織が核生成し成長を始める、つまり、粒界表面の1/6の部分でサイトサチュレーションを仮定した。なお、パーライト組織発生場所の確率を示す1/6の値は、フイッティングパラメータである。

Table 1. The numerical values used for the calculation.

Interfacial energy density $\chi_s(\text{J/m}^2)$	$1.4-0.66 \times 10^{-3} T^{11}$
Atomic weights of Fe and C $M_{\text{Fe}}(\text{g/mol})$ $M_{\text{C}}(\text{g/mol})$	55 ¹²⁾ 12 ¹²⁾
Density of α phase and θ phase $\rho_\alpha(\text{kg/m}^3)$ $\rho_\theta(\text{kg/m}^3)$	7.9×10^3 ¹³⁾ 7.7×10^3 ¹⁴⁾
Frequency factor of grain boundary diffusion. $D_0(\text{m}^2/\text{s})$	2.5×10^{-5}
Activation energy of grain boundary diffusion. $Q(\text{kJ/mol})$	1.2×10^2
Width of the interphase boundary $\delta(\text{nm})$	0.50

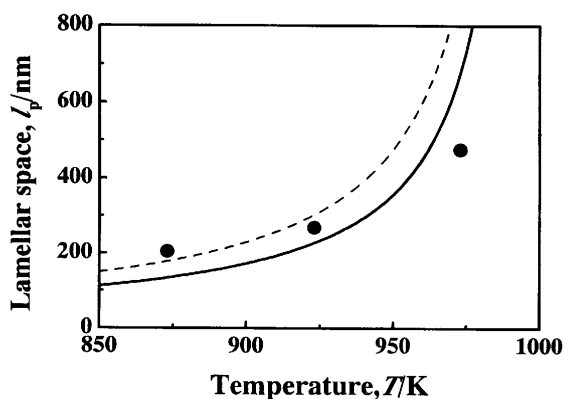


Fig. 6. The solid curve show the change of the interlamellar spacing with the transformation temperature calculated by the system free energy theory, and the dashed curve show one calculated by Zener's theory⁷⁾. The solid circles are the present experimental results.

なお、計算に用いた主なパラメータを Table 1 にまとめた。この中で、C 原子の粒界拡散についてのデータは、未だ正確な値が得られていない。そのため、粒界拡散の拡散速度が、体拡散のそれよりも幾分速いことを考慮して、振動数項 D_0 については、Mehlらによって測定された γ 相中における C 原子の体拡散に関する振動数項の値¹⁵⁾ を、活性化エネルギー Q については、同じく Mehlらによって測定された体拡散の活性化エネルギー¹⁵⁾ の、約半分の値と推測した。

3.3 計算結果および考察

3.3.1 時効温度に伴うラメラ間隔の変化

Fig. 6 の実線は、組織自由エネルギー理論より求めたパーライト変態温度に伴うラメラ間隔の変化であり、●は Fig. 2 で示した本実験結果である。これより、本理論に基づく計算においても、ラメラ間隔が過冷度に反比例する傾向が再現できた。

ラメラ間隔の理論的な解析は、これまでに多くの研究がなされているが、ここでは、特に Zener の研究⁷⁾ を取上げ、本計算結果との比較を行った。Fig. 6 の点線が、Zener の理論より予測したパーライト変態温度に伴うラメラ間隔の変

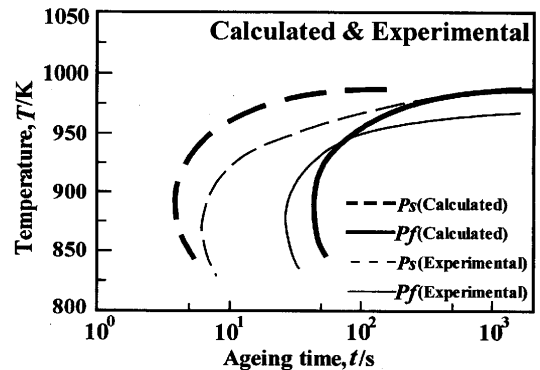


Fig. 7. The calculated and experimental TTT diagram of Fe-0.5mass%C alloy. The bold dashed curve shows the calculated c-curve of the pearlite transformation start and the bold close one shows that of the pearlite transformation finish. The plain ones show the experimental c-curves.

化である。なお、本理論では、パーライト変態に対する初析 α 相の影響を取入れているため、相変態の駆動力の一部が初析 α 相の析出にも消費され、パーライト組織の形成に用いられる駆動力は、初析 α 相の析出量に伴い異なってくる。よって、Fig. 6 では、Zener の理論、本理論共に、パーライト変態終了時の化学的駆動力を用いて計算を行った。両者を比較すると、ラメラ間隔が過冷度に反比例する傾向は一致したが、その値は本計算結果の方が小さい値となった。両者とも、ラメラ間隔を算出するのに、ラメラ間隔を変化させて、自由エネルギーが最も速く減少するときの値を見いだす方法で行っている。しかし、Zener の理論では、パーライト組織の成長は原子の体拡散により律速されると仮定し、パーライト変態の駆動力の 1/2 が界面エネルギーに変化するとしている。それに対し本理論では、原子の界面拡散により律速されると仮定し、その成長速度が式(5)に従うとしているため、界面エネルギーが変態駆動力の 2/3 倍となる。よって、Fig. 6 で示すように、本理論より求めたラメラ間隔は、Zener の理論で予想される値の 3/4 倍となった。

3.3.2 TTT 図の作成

計算より予測した TTT 曲線を、Fig. 4 の実験より求めたそれと重ねて示すと、Fig. 7 のようになる。図中の太い点曲線が計算より予測したパーライト変態の開始線を、太い実曲線が終了線を示す。また、細い点曲線、実曲線は、それぞれ実験より求めた変態開始線、終了線である。ただし、本実験の光学顕微鏡観察では、パーライト変態率約 10% において初めてパーライト組織を確認できたので、計算においても、10% 変態線を変態開始線とした。Fig. 4 と比較すると、計算結果は、変態線の形状や位置に関して、実験結果を概ね再現することができている。ただし、変態開始線については、計算値が実験値よりも数秒間早く変態が始まる結果となった。これは、計算において、不純物の影響や、パーライト組織の核形成の問題を取上げなかったため

と思われる。

エネルギー論で組織の時間変化を予測することは可能である^{5,9)}が、原子の移動に関する詳細な情報は、通常、速度論を利用しなければ得ることができないとされている。しかし本研究では、粒界拡散支配であることから導いた式(5)を用いて、TTT図を概ね再現することができた。

最近、非線形項をも考慮した拡散方程式の数値解析法が確立されつつあり、組織形成の計算機シミュレーションの分野において多くの成果を得ている^{16,17)}。これらの方法を、本計算の式(5)の代わりに用いれば、さらに精度よく組織形成過程を算出することができるであろう。しかし、一般に、固相である母相の粒界から、パーライト組織のような別の固相の不連続析出物が形成される場合は、これと並行して、初析 α 相のように連続析出による析出物が形成されることが多い。このような複数の現象が並行して進行するような組織変化を、速度論のみで解析することは、計算機の処理能力が著しく進歩した現代においても大変困難な作業である。それに対し組織自由エネルギー理論では、エネルギーという同一の尺度から組織変化を総合的に捉えているため、複数の現象が相互に作用しながら進行するような複雑な組織変化過程を、比較的容易に取扱うことができる。よって、本研究で取上げたパーライト変態のような粒界反応型析出を対象にする場合は、エネルギー論と速度論の両者の長を生かして、組織変化を解析することが重要である。

4. 結論

市販鋼Fe-0.5mass%C合金のパーライト変態を光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて観察し、ラメラ間隔の

時効温度変化およびTTT曲線を求めた。さらに、組織自由エネルギー理論に基づいて理論解析を行った。その結果、パーライト組織のラメラ間隔の変態温度依存性を、エネルギー論からある程度の精度で予測できた。また、算出したラメラ間隔を用いて計算より予測したTTT図は、恒温変態曲線の位置や形状について、実験結果と比較的よい一致を示した。このことは、組織自由エネルギー理論による相分解過程の解析が、鋼のパーライト変態に対しても有力であることを示唆するものである。

文 献

- 1) 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **53** (1989), 643.
- 2) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: 日本金属学会誌, **53** (1989), 651.
- 3) T.Miyazaki and T.Koyama: Mater. Sci. Eng., **A136** (1991), 151.
- 4) 小山敏幸, 川口博史, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **54** (1990), 635.
- 5) 戸田佳明, 中川英樹, 小山敏幸, 宮崎 亨: 熱処理, **37** (1997), 36.
- 6) G.E.Pellissier, M.F.Hawkes, W.A.Johnson and R.F.Mehl: Trans. Am. Soc. Met., **30** (1942), 1049.
- 7) C.Zener: Trans. AIME, **167** (1946), 550.
- 8) J.Ågren: Metall. Trans. A, **10A** (1979), 1847.
- 9) T.Miyazaki and T.Koyama: Philos. Mag. A, **A68** (1993), 891.
- 10) W.A.Johnson and R.F.Mehl: Trans. AIME, **416** (1939), 135.
- 11) J.J.Kramer, G.M.Pound and R.F.Mehl: Acta Metall., **6** (1958), 763.
- 12) 改訂3版金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1993).
- 13) A.Taylor and B.J.Kagle: Crystallographic Data on Metals and Alloys, Dover, (1963), 254.
- 14) E.J.Fasiska and G.A.Jeffrey: Acta Crystallogr., **19** (1965), 463.
- 15) C.Wells, W.Batz and R.F.Mehl: Trans. AIME, **188** (1950), 553.
- 16) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: 日本金属学会誌, **60** (1996), 553.
- 17) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔, A.M.Mebed, 守屋 健: 日本金属学会誌, **60** (1996), 560.