



セメンタイトの基本的特性とその理解の現状

梅本 実*・土谷 浩一*

Fundamental Properties of Cementite and Their Present Understanding

Minoru UMEMOTO and Koichi TSUCHIYA

Synopsis : The fundamental properties of cementite (Fe_3C) in the literatures have been reviewed. The nonisotropic crystal structure of cementite and its effect on the mechanical and physical properties were presented. The effect of annealing temperature and alloying content on the lattice parameters has been summarized. The thermodynamics of cementite such as specific heat, formation free energy were discussed to show the metastability of cementite. The engineering importance and thermodynamical stability of alloyed cementite was discussed. Finally the mechanical properties (elastic constants, hardness and strength), thermal properties (thermal expansion) and electrical and magnetic properties (electrical resistivity and saturation magnetization) of cementite have been presented.

Key words: cementite; crystal structure; thermodynamics; elastic constants; strength; thermal expansion; electrical resistivity; magnetic properties.

1. 緒言

鉄鋼材料においてセメンタイトはフェライトと並んで最も一般的な構成相である。鋼の熱処理の主な目的の一つはセメンタイトの形状、サイズ、分布を制御することによって材質を制御することにある。セメンタイトの強度は基地のフェライトに比べて十分に高いので、析出強化を問題とする場合はセメンタイト自身の強度やヤング率などはあまり問題ではない。しかし、パーライトにおいては、セメンタイトはフェライトと協調的に変形するので、セメンタイトの特性の理解が必要である。また超微細粒鋼では球状セメンタイトはフェライトの粒界に存在し、粒内析出物としてではなく第二相として振る舞うので、セメンタイトの変形挙動の解明はますます重要となってきている。それにもかかわらず、セメンタイトの特性の解明は意外なほど遅れている。その主な理由は、セメンタイトが準安定相であるため単相の試料を得ることが困難であるからである。

セメンタイトの研究は使用されている試料によって次の4つに分類できる。一つはフェライトやオーステナイトとの2相状態にある試料において、セメンタイトの物性を測定するものである。格子定数や微小硬さの測定などが行われている。二つ目はセメンタイト体積率の異なる種々の鋼や鑄鉄試料の物性を測定し、100%セメンタイトに外挿してセメンタイトの物性値を推定する研究である。比熱、熱膨張、ヤング率などの推定が行われている。三つ目は鋼や鑄鉄試料中のセメンタイトを電解や化学的方法で抽出し、微結晶や粉末状態のセメンタイト試料を使って特性を測定するものである。この場合試料の形状が限られるため、測

定できる物性には制限がある。四つ目は蒸着法やポールミルと焼結法により比較的大きなセメンタイト単相の試料を作製し、それを使って行う研究である。近年準安定材料を作製するための新しいプロセスが開発され、セメンタイトにおいてもcm単位の大きな試料が作製できるようになった。このような準安定相バルク材作製方法の開発がセメンタイトの研究に新たな進展をもたらそうとしている。

セメンタイトはこれまでFe-C状態図¹⁻³⁾、炭化物⁴⁻⁶⁾、鉄鋼における相変態・析出⁷⁾などのレビューや解説の一部分として述べられてきた。しかしセメンタイトを主体とした解説⁸⁾はほとんど見当たらない。本稿ではセメンタイト自身の物性に焦点を絞ってその理解の現状をまとめてみた。

2. 結晶構造

セメンタイトの結晶構造はWestgrenら⁹⁾、Hendricks¹⁰⁾、Lipsonら¹¹⁾、Fasiskaら¹²⁾によって研究されている。その構造はFig. 1に示すように単位胞内に16個の原子(Fe12個、C4個)を持つ斜方晶で、空間群はPbnmであり、格子定数は $a=4.525$, $b=5.090$, $c=6.743$ Å (600°C焼鈍材)¹³⁾である。(なお a , b , c 軸のとり方は論文によって異なるので注意を要する。) Fe原子は稠密充填に近い配列をしており、各C原子はFig. 2に示すように6個のFe原子から構成される三角柱の中心に位置している。セメンタイトの結晶は、このような三角柱がFig. 3に示すように一定の規則に従って積み重なってつくられている。三角柱を構成する6つのFe原子は4つのgeneral site (Fe_G)と2つのspecial site (Fe_S)からなり、 Fe_G 原子は Fe_S 原子よりも中心の炭素原子からの距離

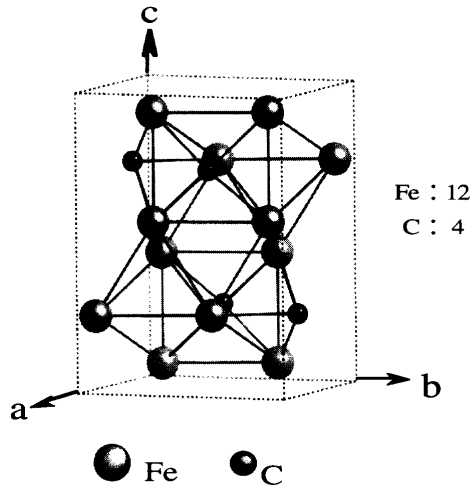


Fig. 1. Unit cell of cementite.

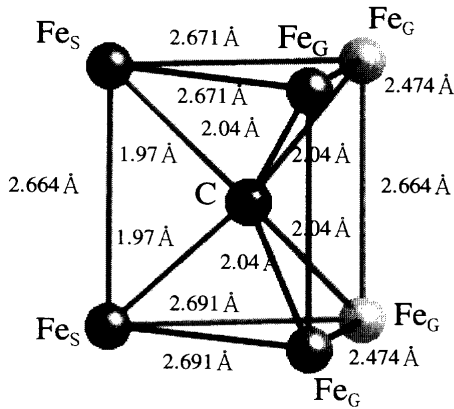


Fig. 2. Local structure of cementite around carbon atom, consisting of a trigonal prism composed of six Fe atoms and one carbon atom. Fe_G denotes Fe atom at general site and Fe_S denotes the one at special site.

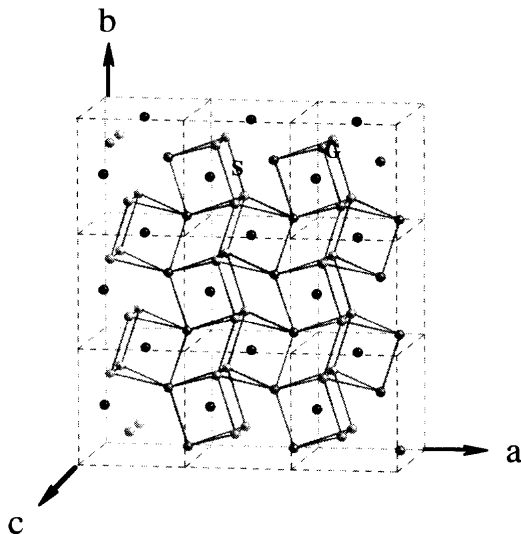
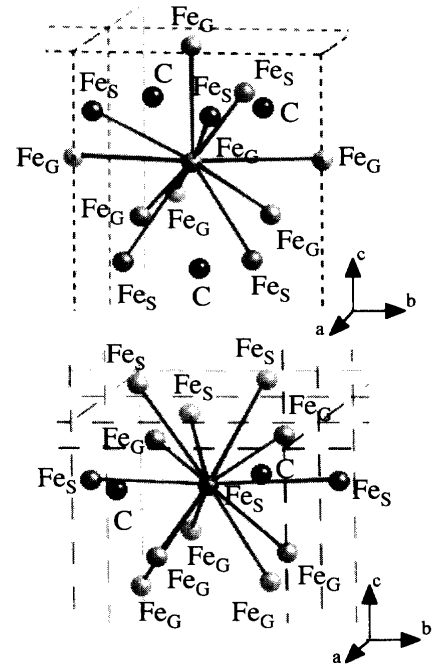


Fig. 3. (001)_θ view of the arrangement of the trigonal prisms in cementite.



		Number of nearest neighbor		
		Fe _G	Fe _S	C
Center atom	Fe _G	6	5	3
	Fe _S	10	2	2
	C	4 (2)	2	0

(2) denotes the number of Fe_G at position 18% far

Fig. 4. Neighbours of Fe atoms. a) general site and b) special site.

が長い。Fe_GとFe_S原子を中心に最近接原子を描くとFig. 4のようになる。Fe_G原子は11個の最近接鉄原子と3個の最近接炭素原子を持ち、一方Fe_S原子は12個の最近接鉄原子と2個の最近接炭素原子を持つ。MnやCrなどの合金元素はgeneral siteに優先的に置換するとされている¹⁴⁻¹⁶。

セメンタイト結晶の原子配列は著しい異方性をもっており、そのことが特性に大きな影響を与える。セメンタイトの(001)_θ面を横切る原子の結合はFig. 5 (Fe-C結合のみが示してある)に示すように、Fe-Fe結合のみしかない。Fe-Fe結合は金属結合であるが、Fe-C結合は共有結合的な性格をも含んでおり、結合力はFe-CがFe-Feの約2倍であると考えられている¹⁷⁻²⁰。したがって(001)_θ面ですべり変形が最も起こりやすい^{21,22}。一方FasiskaとJeffrey¹²はセメンタイトの結晶構造をFig. 6に示すような構造と考えた。つまりセメンタイトの鉄原子は稠密六方晶の底面を底面と(2110)面の交線に沿って112.2°の角度をなすようにジグザグに折れ曲がった配列をしており、それが底面に垂直な方向でABAB...となるように積み重なっている。セメンタイトの炭素原子は鉄原子の折れ線に沿って層間の隙間に入っている。前述の軸の定義を使うと鉄原子のみからなるジグザグした層はb軸に垂直に積層しており、折れ線はa軸に

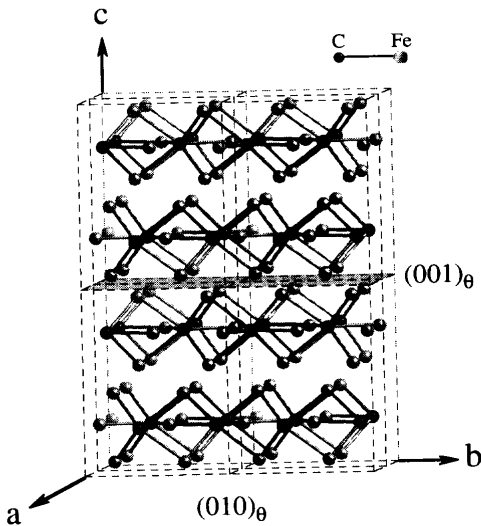


Fig. 5. $(100)_\theta$ view of cementite crystal showing Fe-C bonds. Notice that only Fe-Fe bonds exist across $(001)_\theta$ plane.

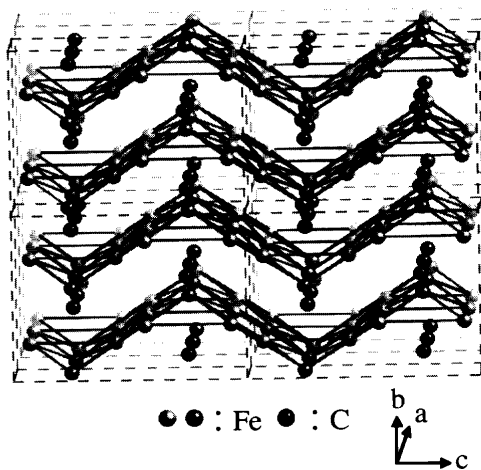


Fig. 6. Regularly pleated layers of the cementite structure proposed by Fasiska and Jeffrey¹²⁾.

平衡である。セメンタイトの結晶構造をこのように考えると Fe_3N や $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ の結晶構造との関連が次のように説明できる。つまり、鉄原子面がジグザグに折れ曲がった構造をとるか平坦な構造(hcp)をとるかは、侵入型の非金属原子と鉄原子の相対的な大きさで決まる。小さなN原子が入ると平坦な構造(hcp)をとり、大きなB原子が入るとジグザグに折れ曲がった構造(Fe_3C)を安定化させ、中間のサイズのC原子は Fe_3C と hcp 構造 (ε炭化物) の両方の構造がとれる¹²⁾。また後で述べるように、セメンタイトの熱膨張係数の結晶方位による相違や、炭素濃度変化に伴う格子定数の変化や、体積磁歪に伴う格子定数の変化も Fig. 6 に示すようなセメンタイトの構造を使って定性的に説明できる。

セメンタイトの格子定数についてはこれまで多くの測定結果が報告されているが、その値にはばらつきがみられる^{3,6,12,13,23,24)}。この理由はセメンタイトの格子定数が焼鈍温度によって変化するためである¹³⁾。セメンタイトの単位

胞体積が焼鈍温度の上昇とともに減少することは Petch¹⁷⁾ により見出されたが、Kagawa¹³⁾ や Zhukov⁸⁾ によって同様の現象が確認されている。例えば室温での格子定数は、1000°C 焼鈍材は 600°C 焼鈍材のそれよりも a 軸で 0.02 Å 短く、 b 軸で 0.01 Å 短く、 c 軸で 0.01 Å 長い。また、単位胞体積も 1000°C 焼鈍材は 600°C 焼鈍材のそれより 0.5 Å³ 小さい。焼鈍温度によって格子定数が変化するのは炭素濃度の変化にある。セメンタイトの炭素濃度は α -Fe と平衡する場合、温度によらず 6.69 wt% C の化学量論組成であるが、 γ -Fe と平衡する場合は温度とともに減少し 1000°C で 6.55 wt% C に低下することが報告されている²⁵⁾。Okamoto²⁵⁾ は共晶組成の鋳鉄のセメンタイトを 500~600°C でアニールするとセメンタイト中にフェライトが生成することを見出した。この現象は凝固ままのセメンタイトは 1000°C 程度の平衡状態であったが、焼鈍でセメンタイトの平衡炭素濃度が増加した結果として説明されている。これらの実験結果は、 γ -Fe と平衡するセメンタイトは化学量論組成より低濃度側であることを意味し、Zhukov⁸⁾ はその点を考慮した状態図を提唱している。また Zhukov⁸⁾ は焼鈍温度の上昇でセメンタイトの炭素濃度が減少して a, b 軸の格子定数は減少し、 c 軸の格子定数が増加する理由を、Fig. 6 に示す Fasiska¹²⁾ のセメンタイトの構造を使って説明している。つまり、炭素原子が少なくなると稠密六方の鉄の折れ曲がった原子面が伸びて多少平らになるので c 軸が伸びると考えている。また後述するように c 軸の熱膨張係数が最も大きい理由も、高温で鉄の折れ曲がった原子面がまっすぐになろうとする現象として解釈できる。尚、焼鈍温度の上昇に伴って炭素濃度が低下することによってキュリー点も低下し、このことも室温での格子定数を変化させる。したがってセメンタイトの格子定数を有効数字 3 桁以上で取り扱う場合には、焼鈍温度を指定する必要がある。

セメンタイトの格子定数は合金元素の添加によっても変化する^{13,15,26,27)}。Kagawa¹³⁾ は鋳鉄から電界抽出した合金セメンタイトの室温での格子定数を測定した。格子定数は Cr, Mn, Ni を添加した場合減少し、Mo を添加した場合は増加する。室温での格子定数が Cr や Mn の添加で減少する理由は、キュリー点の低下によりキュリー点と室温との温度差が減少し、室温における体積磁歪による格子の膨張量が減少するためであるとしている。Ni の添加ではキュリー点は上昇するが、体積磁歪による格子の膨張そのものが小さくなるため格子定数が小さくなるとしている。一方 Mo は Fe より 8.4% も原子半径が大きいので、キュリー点の低下による効果以上に固溶により格子を膨らませる効果の方が大きいため、格子定数が大きくなるとしている。

セメンタイトの基本的特性を Table 1^{3,13,22,24,28-41)} にまとめて示す。セメンタイトが α -Fe または γ -Fe と グラファイト に分解する場合の体積変化はそれぞれ 13.8% と 12.8% の膨

Table 1. Fundamental properties of cementite.

Characteristics	Values	References
Crystal structure	Orthorhombic, Space group : Pbnm	9-12
Lattice constant	a = 4.525 Å, b = 5.090 Å, c = 6.743 Å	13
Unit cell	Volume 155.3 Å ³ Fe 12, C 4 atoms	13
Weight	179.56 g/mol (= 55.85 × 3 + 12.01) 44.89 g/g · atom	
Molar Volume	23.4 cc/mol (20°C)	
Density	7.68 g/cm ³ (20°C)	
Melting point	1252 °C	3
Formation energy	ΔG = 19.97 kJ/mol, ΔH = 25.04 kJ/mol 3Fe(α) + C(graph) → Fe ₃ C ΔS = 105 J/mol · deg	28
Specific heat	C _p = 90.17 + 63.01 × 10 ⁻³ T J/mol (273-463K) C _p = 113.0 + 61.1 × 10 ⁻³ T J/mol (463K-1473K)	29
Volume change due to decomposition	+13.8 % (20°C), +12.8% (1000°C) (7.09 × 3 + 5.30 - 23.4) / 23.4 (20°C) (7.30 × 3 + 5.40 - 24.2) / 24.2 (1000°C)	
Young's modulus	140 ~ 300 GPa (polycrystal) 180 ~ 190 GPa	30-35 13
Hardness	10 ~ 13 GPa	22, 34, 36, 63
Thermal expansion coefficient	16 ~ 17 × 10 ⁻⁶ (300 ~ 500°C)	24, 35, 37
Electrical resistivity	100 μΩ · cm (20°C)	38, 39, 65
Curie point	220°C (600°C annealed)	13
Saturation magnetization	15 ~ 16 T (20°C)	40, 41

Table 2. Formation free energy of cementite at 298 K^{28,29,44-46}.

Persons	ΔH ₂₉₈ (kJ/mol)	ΔS ₂₉₈ (J/mol · deg)	ΔG ₂₉₈ (kJ/mol)	S ₂₉₈ ^{cem} (J/mol · deg)
Kelly (1933) 29	23.01	12.5	19.29	99.6
Watase (1937) 45	24.08	15.4	19.50	—
Seltz et al (1940) 44	24.27	15.6	19.66	103
Darken et al (1951) 46	25.02	17.2	19.92	104.3
Chipman (1972) 28	25.04	17.0	19.97	105

示す。キュリー点(220°C)付近で磁気変態に伴う異常な増大が認められる。文献43)の比熱の値はKelley²⁹⁾によって与えられた下記の式でキュリー点付近以外はよく表現される。

$$C_p = 21.55 + 15.06 \times 10^{-3} T \quad (\text{cal/mol})$$

$$= 90.17 + 63.01 \times 10^{-3} T \quad (\text{J/mol}) \quad (273-463\text{K}) \dots\dots\dots (1)$$

$$C_p = 27.01 + 1.46 \times 10^{-3} T \quad (\text{cal/mol})$$

$$= 113.0 + 6.11 \times 10^{-3} T \quad (\text{J/mol}) \quad (463-1473\text{K}) \dots\dots\dots (2)$$

図中MA粉末焼結体³⁵⁾の純セメンタイトのC_pが400°C以上で大きくなるのは、セメンタイトがα-Feとグラファイトへ部分的に分解するためと考えられる。合金元素の影響としてはMnとCrの添加によりキュリー点が低下するとともに、室温以上でのC_pが小さくなる。

セメンタイトの298Kにおける生成自由エネルギーについてはいくつかの報告がある^{28,29,44-46)}。3モルのα-Feと1モルのグラファイトから1モルのFe₃Cが生成する場合のエンタルピー変化ΔH₂₉₈、エントロピー変化ΔS₂₉₈、自由エネルギー変化ΔG₂₉₈と298KにおけるセメンタイトのエントロピーS₂₉₈^{cem}の代表的な値をTable 2^{28,29,44-46)}にまとめて示す。比較的一致した値が報告されている。セメンタイトは室温において、純鉄とグラファイトに対して20 kJ/mol程度自由エネルギーの高い状態にある。セメンタイトの生成自由エネルギーの温度依存性についても多くの研究がある^{28,47,48)}。フェライト温度域の生成自由エネルギーについてChipman²⁸⁾がまとめたC_p, H, S, Gの値をTable 3に示す。またBrowningら⁴⁷⁾は次式を与えている。

$$\Delta G(\alpha + \text{gr} \rightarrow \theta) = 4G^{\text{cem}} - (3G_{\text{Fe}}^{\alpha} + G_{\text{C}}^{\text{gr}})$$

$$= 6380 - 5.92T \quad (\text{cal/mol})$$

$$= 26690 - 24.8T \quad (\text{J/mol}) \dots\dots\dots (3)$$

オーステナイト温度域での生成自由エネルギーについてはBrowningら⁴⁷⁾は

$$\Delta G(\gamma + \text{gr} \rightarrow \theta) = 4G^{\text{cem}} - (3G_{\text{Fe}}^{\gamma} + G_{\text{C}}^{\text{gr}})$$

$$= 2475 - 2.43T \quad (\text{cal/mol})$$

$$= 10360 - 10.2T \quad (\text{J/mol}) \dots\dots\dots (4)$$

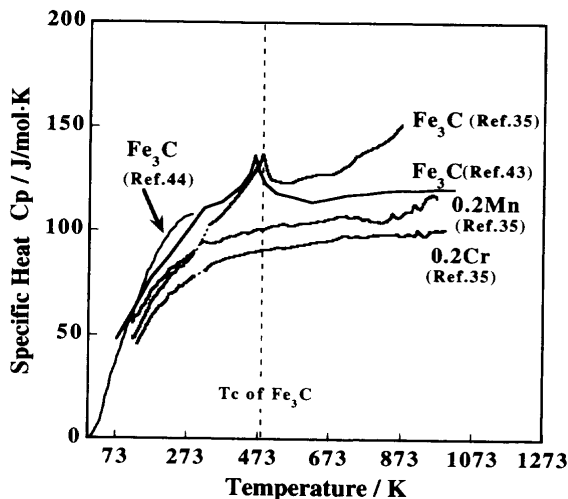


Fig. 7. Specific heat of Fe₃C, (Fe_{0.8}Cr_{0.2})₃C and (Fe_{0.8}Mn_{0.2})₃C^{35,43,44)}.

張である。セメンタイトの分解はこのような大きな膨張を伴うのでフェライトやオーステナイトマトリックス中のセメンタイトは安定なのである。

3. セメンタイトの比熱と生成自由エネルギー

セメンタイトの比熱についてはいくつかの報告がある^{35,42-44)}。Fig. 7^{35,43,44)}にセメンタイトの比熱の温度変化を

Table 3. Thermodynamic properties of cementite²⁸⁾.

T, K	C _p J/K·mol	H _T -H ₂₉₈ kJ/mol	S _T -S ₂₉₈ J/mol·K	S ^o J/mol·K	3Fe(α) + C(gr) = Fe ₃ C		
					ΔG ^o _T kJ/mol	ΔH ^o _T kJ/mol	ΔS ^o _T J/mol·K
298.15	106.2	0	0	104.5	19.74	25.02	17.01
400	116.7	11.33	32.60	137.10	17.87	27.31	23.62
450	125.3	17.31	46.86	151.36	16.51	28.43	26.50
480	128.4	21.12	55.05	159.55			
500	110.8	23.51	59.94	164.44	15.12	29.61	28.97
600	113.7	34.73	80.38	184.88	12.19	30.00	29.68
700	116.6	46.25	98.15	202.65	9.25	29.77	29.30
800	119.5	58.06	113.91	218.41	6.37	28.81	28.05
850	121.0	64.07	121.18	225.68	4.98	27.97	27.04
900	122.5	70.16	128.12	232.62	3.70	26.80	25.67
950	123.9	76.32	135.18	239.26	2.45	25.16	23.91
1000	125.4	82.55	141.20	245.70	1.25	22.78	21.52

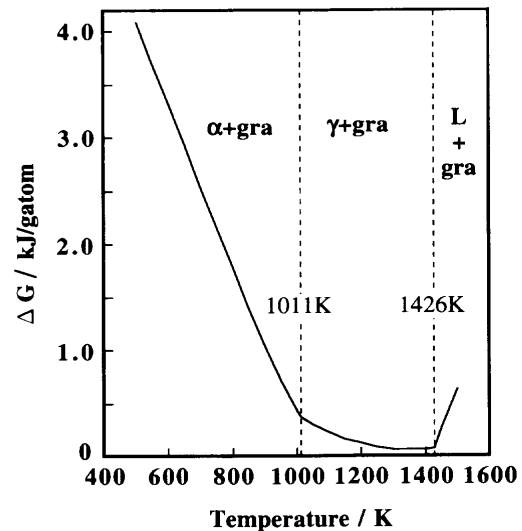


Fig. 8. Formation free energy of cementite from graphite and Fe in equilibrium with graphite.

Chipman²⁸⁾は

$$\begin{aligned} \Delta G(\gamma + \text{gr} \rightarrow \theta) &= 2685 - 2.625T \quad (\text{cal/mol}) \\ &= 11230 - 10.98T \quad (\text{J/mol}) \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

Ohtaniら⁴⁸⁾は

$$\Delta G(\gamma + \text{gr} \rightarrow \theta) = -8900 + 14.1T - 1899T \ln T \quad (\text{J/mol}) \dots\dots (6)$$

を提案している。尚、以上に示したセメントタイトの生成自由エネルギーは、セメントタイトが純鉄とグラファイトから生成する場合の自由エネルギーであり、鉄は炭素を固溶していない状態を基準としている。

Fig. 8に Thermo-Calcで計算したセメントタイトの安定性を示す。セメントタイトがグラファイトを平衡固溶した鉄とグラファイトから生成する場合の自由エネルギー変化を示している。ΔGは全温度域において正で、セメントタイトはFe(C)とグラファイトに対して準安定である。Cを固溶したα-Feとグラファイトに分解する温度域では、セメントタイトは低温程不安定で、Cを固溶したγ-Feとグラファイトに分解する温度域では1350K付近に極小が存在する。

4. 合金セメントタイトの作製法と安定性

鋼に添加されたある種の合金元素はセメントタイトに濃縮し、合金セメントタイトを形成する⁴⁹⁻⁵⁸⁾。したがって、合金セメントタイトの特性を理解することは鉄鋼材料において重要な課題である。合金元素のセメントタイトとフェライト相への分配比を表す分配係数は、700°CでCr(分配係数: 28.0), Mn(10.5), V(9.0), Mo(7.5)などであることが知られている^{49,50)}。したがってこのような合金元素の場合、フェライト中の固溶度が低くても平衡状態のセメントタイトは高濃度の合金を含む。一方Ni(分配係数: 0.34), Co(0.23), Si(0.03)は分配係数が1より小さく、セメントタイトにはほとんど固溶しない^{49,50)}。分配係数はその元素固有の

値であり、試料の合金濃度や炭素濃度には依存せず、また1より大きい場合は、温度が低いほど大きくなる。分配係数は合金元素Mのセメントタイト構造の炭化物であるM₃Cの生成自由エネルギーが負で大きいほど、M-Fe結合エネルギーが負でフェライト中よりセメントタイト中で大きいほど、大きくなる⁵⁸⁾。

合金セメントタイトを作る方法としては、合金を添加した鋼や鋳鉄を加熱してセメントタイト相と鉄基地相で合金元素を分配させる方法がよく使われている^{13,15,16,22,26,27,36,59,60)}。もう一つの方法はMA法によって純鉄、グラファイトと合金元素粉末を混合し、これを焼結する方法である³⁵⁾。この方法でCr, Mn, Mo, Vを5%以上Feと置換した合金セメントタイトが作られている。これらの合金セメントタイトは純セメントタイトよりも熱的に安定である³⁵⁾。置換する量はMnについてはFe原子の30%以上、Crでは20%まで、Vでは5%までである。一方、Ni, Co, Si, Al, CuではFeの5%を置換した合金セメントタイトはMA法では作製できていない。MA・焼結法で合金セメントタイトが作製できるかどうかは、熱力学的な安定性と分解する速度の両方の問題である。合金セメントタイトの安定性については分解に伴う自由エネルギー変化が目安となる。M₃C(Mは鉄と置換する合金元素)炭化物の生成自由エネルギーが負で大きいほど、合金セメントタイトは安定になる。合金原子と炭素原子の拡散速度が大きく異なるので、分解に際しては合金元素の十分な拡散を伴うオルソ平衡状態への分解(α-Feとグラファイト以外の別の相も生成する)と、炭素原子のみが拡散するパラ平衡状態での分解(Mを固溶したα-Feとグラファイトへの分解)があり得る。Fig. 9に合金セメントタイト(Fe_{0.95}M_{0.05})₃Cがパラ平衡分解する場合の自由エネルギー変化の温度依存性を示す。純セメントタイトと比較して、V, Mn, Cr, Moを含む合金セメントタイトでは分解の駆動

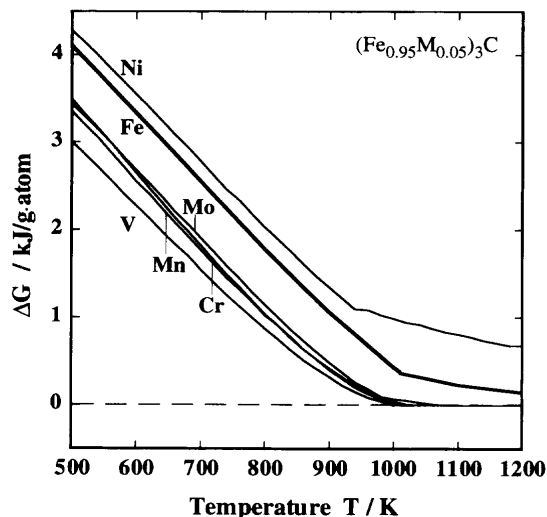


Fig. 9. Formation free energy of alloyed cementite from graphite and $\alpha\text{-Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}$ solid solution in equilibrium with graphite⁶⁵⁾.

力が小さいのがわかる。このことから、これらの元素を含む合金セメンタイトは純セメンタイトよりも熱的に安定であるといえる。セメンタイトの分解速度は、セメンタイト中の炭素の拡散係数の大小とも関係があるので、自由エネルギーだけで議論はできない。MA・焼結法でもう一つ顕著なことは、独自の炭化物を生成する傾向の強いTiやWのような元素の場合である。焼結中にTiCなどが生成し炭素がTiと結合するので、余分のFeがフェライト相となり、残りがセメンタイトとなる³⁵⁾。Si, Ni, Al, Co, Cuなどを添加した場合、セメンタイトが生成しないのは、おそらくこれらの合金元素が固溶することによってセメンタイトの自由エネルギーが正の方向に大きくなるからであろう。したがってMA中にセメンタイトの微結晶が形成されず、MA粉末を加熱してもセメンタイトの成長が起こらず、フェライトとグラファイトを主体とした相になると考えられる。

5. セメンタイトの諸特性

5.1 セメンタイトの機械的性質

5.1.1 弾性定数

セメンタイトのヤング率についてはいくつかの報告がある³⁰⁻³⁵⁾。Forster³⁰⁾は2wt%Crを含むセメンタイトのヤング率を測定し156 GPaを得ている。Glokmanら³¹⁾はセメンタイトの体積率を種々変化させた試料でヤング率を測定し100%セメンタイトに外挿して、セメンタイトのヤング率を176~186 GPaと推定している。Drapkinら³²⁾も同様な方法でセメンタイトのヤング率を室温と500°Cの間で温度の関数として推定した。その結果をFig.10に示す。図中1は純鉄のヤング率、2, 3はそれぞれ1.2, 2.7wt%Cの試料のヤング率であり、4はそれらから推定した100%セメン

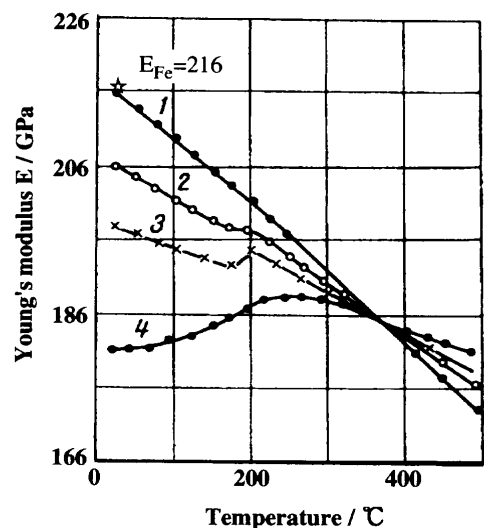


Fig. 10. Temperature dependence of Young's modulus of Fe-C alloys: 1. Armco iron, 2. Fe-1.2wt%C, 3. Fe-2.7wt%C and, 4. cementite (estimated)³²⁾.

タイトのヤング率である。セメンタイトのヤング率は300~500°Cの範囲では温度の低下とともに $1.8 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ の割合で増加し、キュリー点の220°C付近で188 GPaのピークに達した後、温度の低下とともに低下し、室温では182 GPa程度になっている。このようにセメンタイトのヤング率の特徴は、温度変化がキュリー点以上では純鉄と比較して小さいこと、キュリー点以下で強磁性への変化に伴って減少する (ΔE 効果) ことである。

Kagawaら³³⁾は、凝固異方性のあるセメンタイト体積率の異なる種々の鑄鉄を使ってセメンタイトのヤング率の結晶方位依存性を調べた。その結果セメンタイトの(010) (本解説でのb軸)に垂直な方向のヤング率は、キュリー点以上の温度域では温度によらずほぼ一定で158 GPaであり、キュリー点以下では温度の低下とともに下がり、室温ではおよそ140 GPaであると推定している。また(010)方向では室温でのヤング率は純鉄よりはるかに大きく250 GPa以上で、300 GPa程度が予想されるとしている。このようにセメンタイトのヤング率には非常に大きな結晶方位依存性がある。一方セメンタイト膜を使ったヤング率の測定で、Liら³⁴⁾は表面波の速度から160 GPaを得ている。またMizubayashiら⁶¹⁾は横振動から177 GPaを得ている。著者ら³⁵⁾のMA焼結体における測定(共振法)では、室温でのヤング率は191 GPaであった(同じ方法で測定した純鉄は212 GPa)。ポアソン比についてはLiら³⁴⁾は0.26を得ている。彼らはこのポアソン比とヤング(160 GPa)を使ってセメンタイトの剛性率を70 GPaと計算している。

以上のようにセメンタイトのヤング率については140~300 GPaの広い範囲の値が報告されている。測定値の範囲が広い主な理由は、ヤング率に大きな結晶異方性があるからである。ランダムな方位の多結晶体ではヤング率は180~190 GPaと考えられる。これは純鉄の212~216 GPaよ

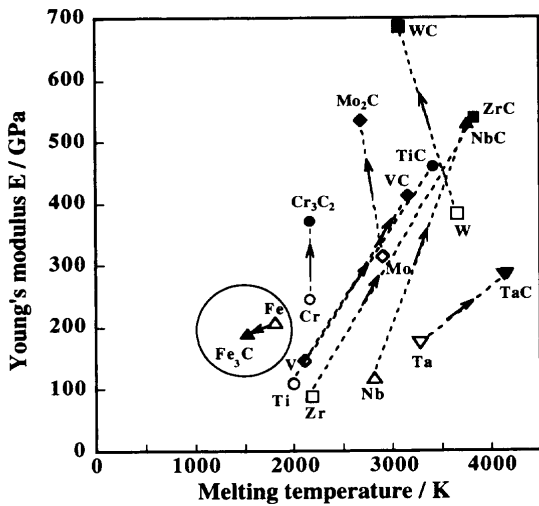


Fig. 11. Young's modulus vs. melting temperature for various carbides and pure metals.

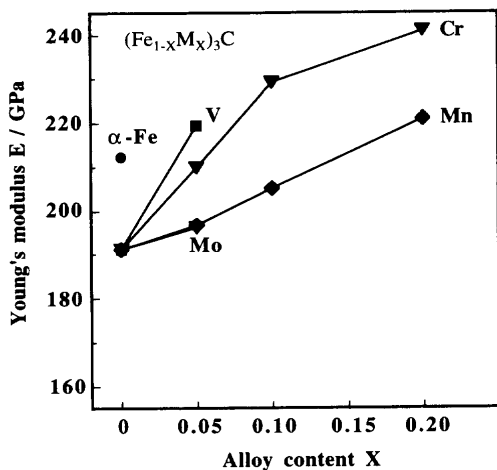


Fig. 12. Effect of alloying additions on the Young's modulus of cementite³⁵⁾.

り明らかに低い値である。Fig.11は種々の炭化物についてその金属元素と炭化物のヤング率³²⁾と融点をプロットしたものである。融点は炭化物の方が基の金属より低くなるケースもあるが、ヤング率はセメンタイト以外のすべての炭化物で基の金属よりはるかに高いとなっている。この点でセメンタイトは非常に特異な炭化物である。

セメンタイトのヤング率(室温)に対する合金元素の影響をFig.12³⁵⁾に示す。試料はMA粉末焼結体である。ヤング率は合金元素濃度の増加とともに増加する。その増加割合はV, Cr, Mn, Moの順で大きい。合金元素の添加によって室温でのヤング率が大きくなる理由として、合金化に伴いキュリー点が低下することによってキュリー点と室温の温度差が小さくなる結果、 ΔE 効果の寄与が小さくなることも影響していると考えられる。しかし、キュリー点の低下割合が合金元素間で大きな差がないこと、また後述する電子論的な解釈からも、Fig.12に示すヤング率に対する合金元素の影響は本質的なものと考えられる。

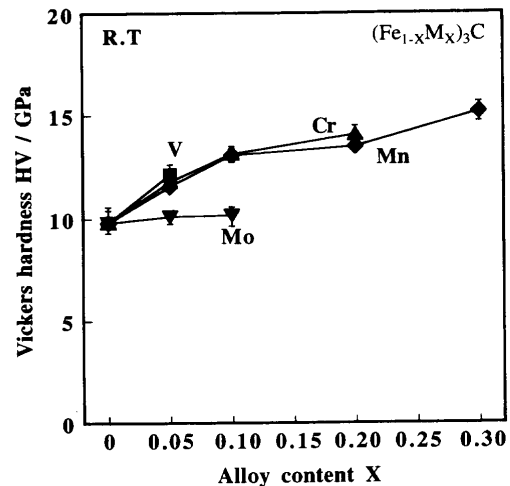


Fig. 13. Effect of alloying additions on the room temperature hardness of cementite³⁵⁾.

5・1・2 硬さと圧縮強度

セメンタイトの硬さについては比較的多くの研究^{8,22,34-36,62-64)}がある。その多くは鑄鉄の初晶セメンタイトの硬さを測定したものである。薬師寺ら⁶³⁾はFe-4.5%C鑄鉄を使って初晶セメンタイトの(010)₀面の硬さを測定し、室温での硬さとして11GPaを得ている。井上ら²²⁾は1.23%C鋼の初析セメンタイトの硬さを測定し、純セメンタイトで12.3GPaと測定している。また合金元素としてCr, Mn, Niの影響について調べ、Cr, Mnの添加で硬さが増加し、Niの添加で低下することを報告している。またInoueら⁶⁴⁾はFe-4.81%C-5.80%Cr鑄鉄を使って初晶セメンタイトの硬さを測定し、硬さに結晶方位依存性があることを見出した。セメンタイトの硬さは平均で12GPa程度であるが(001)₀面の場合、他の面より1割程度高いことを報告している。

Fig.13³⁵⁾は、著者らが焼結体試料を使って測定したセメンタイトの室温でのビッカース硬さに対するCr, Mn, V, Moの添加の影響を示している。この図から純セメンタイトの室温での硬さはおよそ10GPa(ただしこれはボイドやフェライトを含んでいるので実際の値はこれよりは高い)で、合金を添加するとV, Cr, Mnの場合はほとんど同様の硬さの増加を示すが、Moの添加による増加はこれらより小さい。代表的な圧痕のSEM写真((Fe_{0.8}Mn_{0.2})₃C)をFig.14⁶⁷⁾に示す。この写真での加重は0.98Nで、圧痕の対角線長さは平均5.85 μ m、硬さは13.3GPaである。

セメンタイトの硬さの温度依存性についてはいくつかの研究^{35,63,64)}がある。Fig.15³⁵⁾は、セメンタイト焼結体を使って高温硬さ試験機で測定した硬さの温度変化である。セメンタイトの硬さは温度の上昇とともにほぼ連続的(ただしキュリー点付近で温度の上昇に伴う著しい硬さの低下がある⁶³⁾)に減少する。図にはFeの5%をCr, Mn, Mo, Vで置換した合金セメンタイトの硬さの温度変化も示してあ

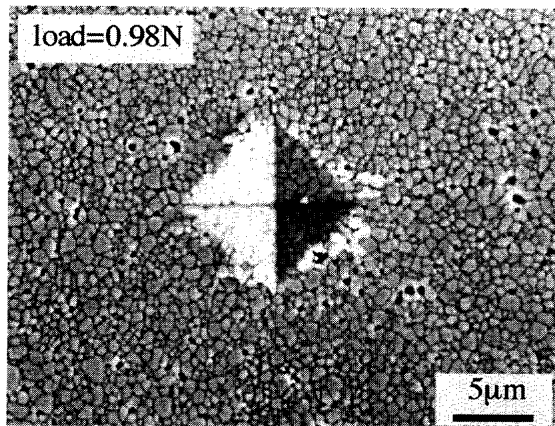


Fig. 14. SEM micrograph of a typical indentation mark on bulk cementite sample of $(Fe_{0.8}Mn_{0.2})_3C$ with load 0.98 N and hardness 13.3 GPa³⁵⁾.

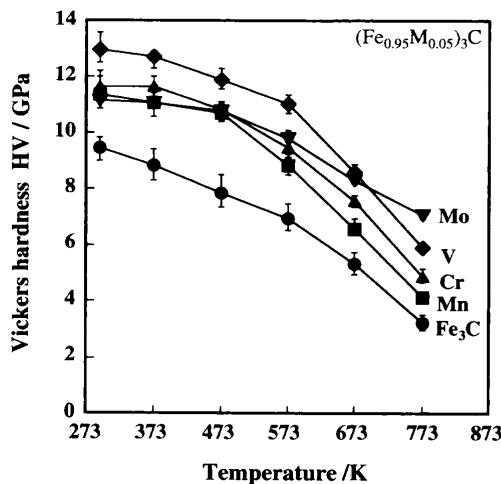


Fig. 15. Effect of alloying additions on high temperature hardness of alloyed cementite³⁵⁾.

る。すべての合金セメンタイトで硬さは温度の上昇とともに低下するが、低下の挙動は合金元素によって異なり、500°Cでの硬さはMo、V、Cr、Mnの順になっている。この順序は鉄原子と合金原子のサイズの差であるミスフィットパラメーターの大きさの順序、Mo (0.084)、V (0.034)、Mn (0.016)、Cr (0.014)とよく対応している。このことから、セメンタイトの高温硬さに対しては原子半径の差の大きい元素ほど硬化への影響は大きいということになる。尚、500°Cでの硬さ測定においては明らかな荷重時間依存性が認められ、クリープ変形が起きている。鉄のクリープ強度においてミスフィットパラメーターが大きい固溶元素ほど強化への寄与が大きいことが知られているが、同じ強化メカニズムがセメンタイトにおいても成り立っていると考えられる。

Mizunoら⁶⁶⁾は、セメンタイトの強度に対する合金元素(M)の添加の影響を明らかにする目的でDV-X α クラスター法により電子状態と化学結合の合金による変化を調べた。その結果3d遷移金属が固溶すると、M-Cの結合力は合金

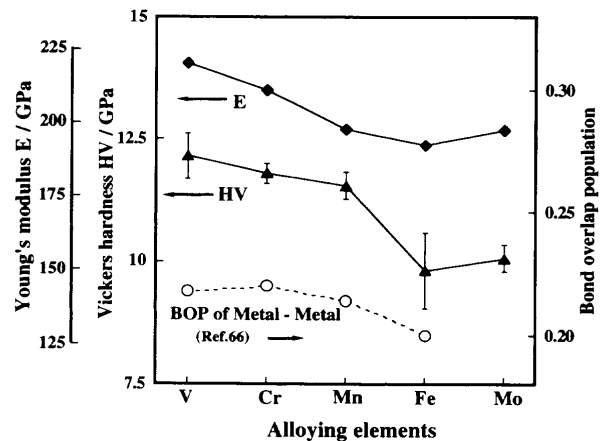


Fig. 16. Comparison of Young's modulus, hardness of alloyed cementite $(Fe_{0.95}M_{0.05})_3C$ with calculated bond overlap population^{35,66)}.

元素によってほとんど変化しないが、Fe-Mの結合力は合金元素により変化することを見出した。Fig.16に、各合金元素について48個の鉄原子のうち2個(約4%)を合金元素で置換したクラスターモデルで計算したFe原子と合金原子の結合の強さを表すbond overlap population (BOP)を示す。図にはMA焼結体 $(Fe_{0.95}M_{0.05})_3C$ で得られたヤング率と硬さも同時に示してある。このグラフから、合金元素のセメンタイトの硬さやヤング率に対する影響と、電子論で計算されるBOPへの影響がよく似た傾向を示していることがわかる。このことは、セメンタイトの室温でのヤング率や硬さに対する合金元素の影響は、原子半径の影響よりも電子のエネルギー密度分布に起因したFe-M結合の強さへの影響が大きいことを示している。

セメンタイトのヤング率は鉄のそれより小さいにもかかわらず、硬さや強度が純鉄の10倍程度も大きいのは非常に興味深い。この点について下斗米ら⁶⁷⁾は、セメンタイトではすべり面間隔hとバーガースペクトルbの比(h/b)が小さく、パイエルス応力が大きくなるためではないかと考えている。

Fig.17⁶⁵⁾に、セメンタイトバルク材(6×4×4 mm)の圧縮試験における応力-歪曲線を示す。純セメンタイト、合金セメンタイトともに室温および300°Cでは弾性限内で破断するが、500°Cでは真歪で0.1程度の塑性変形が認められる。室温での破断強度は純セメンタイトで2.8 GPa程度で主に粒界破壊である。500°Cにおける変形最大応力は合金元素の添加により著しく増加し、純セメンタイトの1.3 GPaから $(Fe_{0.8}Mn_{0.2})_3C$ で1.9 GPaに、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_3C$ では3.0 GPaに増加する。500°Cでの変形では、後述するように、多くのすべり系が活動することや粒界すべりが起きていることも考えられる。事実、微細粒超塑性現象がセメンタイトの体積率の高い試料で観察されている^{41,68)}。

5・1・3 セメンタイトの変形機構

鋼中のセメンタイトが、すべり変形することが電子顕微

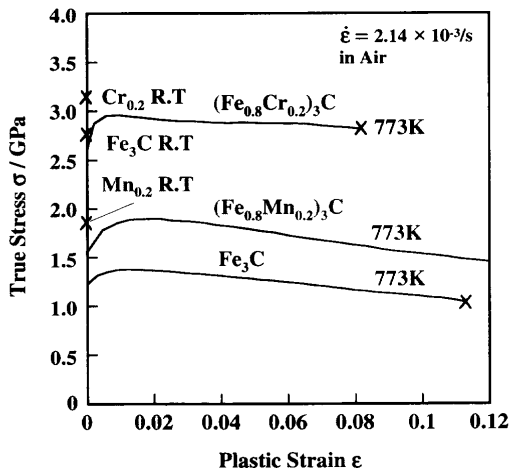


Fig. 17. Stress-strain curves of pure and alloyed cementite at RT and 773 K⁶⁵⁾.

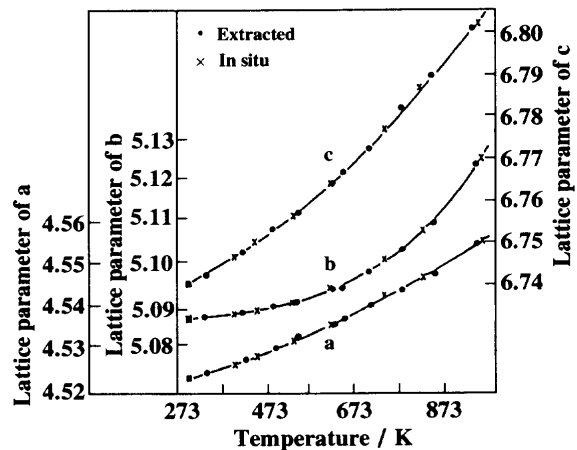


Fig. 18. Lattice parameter of *a*, *b* and *c* vs. temperature for cementite²³⁾.

鏡で確認されている^{21,22,69,70)}。Keh²¹⁾は集積転位のトレース解析からセメンタイトのすべり面が(001)_θであることを報告している。井上ら^{22,69,70)}は圧延した過共析鋼を電子顕微鏡で観察し、セメンタイトのすべり面は(100)_θ, (010)_θ, (001)_θ, {110}_θであり、すべりやすさの順は(001)_θ, (100)_θ>(010)_θ>{110}_θであるとしている。また(001)_θ, (100)_θでのバーガスベクトルはともに $b[010]$ であると観察している⁶⁹⁾。室温で変形した過共析鋼ではセメンタイト中の転位は大部分がらせん転位で、転位密度は極めて低いとしている。転位は低温での加工では認められず、室温以上での変形で生じ、500°Cでは(100)_θ, (001)_θ以外に(010)_θ, {110}_θもすべり面として働くようになるので、転位の切り合いや交叉すべりが起こるようになることを報告している。合金元素添加の影響としてはCrが入るとセメンタイトの強度が高くなる結果、室温加工ではセメンタイト中には転位は発生せず、Mnの添加では積層欠陥が増加し、Niを添加すると室温でも(010)_θや{110}_θ面でのすべりも観察され、変形が容易になると報告している^{22,70)}。このように合金元素の添加はセメンタイトの変形機構に大きな影響を与える。

5.2 熱膨張係数

セメンタイトの熱膨張については、鋼や鋳鉄におけるセメンタイトの周りのマイクロな熱応力分布を計算するのに必要であることから、これまで比較的多くの研究が行われてきている^{13,23,24,37)}。測定方法としては、X線回折や中性子回折による格子定数の温度変化から求める方法と、バルク体試料の長さ変化から測定する方法がある。

X線回折や中性子回折により格子定数の温度変化を測定した研究としては、Stuartら²³⁾が1.44Cの試料を使って、フェライト+セメンタイトの2相状態の試料と、それから抽出したセメンタイトの両方の試料で室温から700°Cまでのセメンタイトの格子定数の温度変化をX線回折により調べている。Stuartら²³⁾が測定した格子定数の温度変化をFig.18

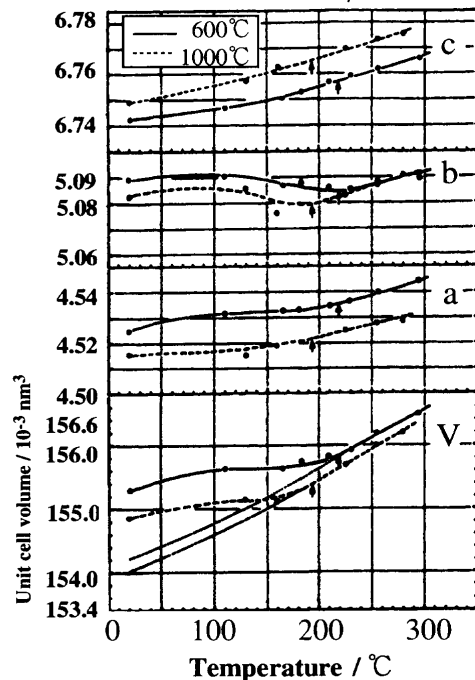


Fig. 19. Temperature dependence of lattice parameters and unit cell volume for pure cementite extracted from iron-carbon alloys annealed at 600 and 1000°C¹³⁾.

に示す。測定結果から、これら2種類の試料で格子定数の差は認められなかったとしている。図から格子定数の温度変化は結晶方位によって異なり、とくにb軸で室温付近での温度変化がほとんどなくなっているのがわかる。これは後述するように体積磁歪に起因したものである。

Kagawaら¹³⁾は、鋳鉄試料から電界抽出したセメンタイトについて、格子定数と単位胞体積の温度変化を室温と300°Cの間でX線回折により測定した。Fig.19¹³⁾に、600°Cと1000°Cで焼鈍後抽出したセメンタイト試料の格子定数の温度変化を実線(600°C)と破線(1000°C)で示す。図中の矢印はキュリー点を示すが、キュリー点(600°C焼鈍材では220°C)以下ですべての軸の格子定数の温度変化は小さくなり、b軸では熱膨張係数は150°C付近で負に、またa軸

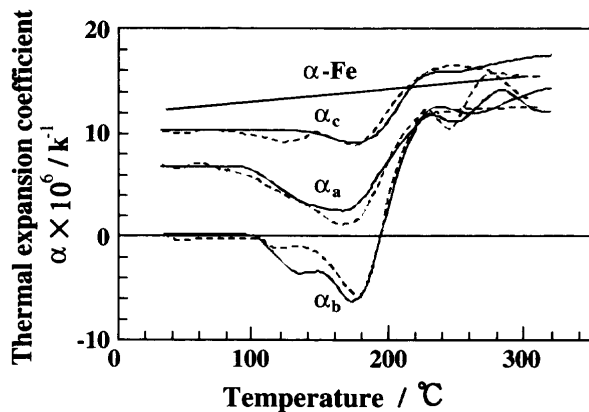


Fig. 20. Temperature dependence of linear thermal expansion coefficient along a , b and c axis. Solid lines: observed on heating. Dashed lines: observed on cooling³⁷⁾.

では100–200°Cにかけて熱膨張係数がゼロに近い値となっている。単位胞体積もキュリー点以下では温度の変化が小さくなっている。尚、焼鈍温度が600°Cから1000°Cに上がると、キュリー点は約30°C低下し、 c 軸が伸び、 a 軸が縮んでいる。また単位胞体積もわずかに減少している。

Hartmannら³⁷⁾は白鉄から抽出したセメンタイト(0.7at%Mnを含む、キュリー点は210°C)を使って、高温X線回折により室温と300°Cの間で各結晶軸の熱膨張係数を測定した(Fig.20)。図からわかるように、キュリー点以下で熱膨張係数はすべての結晶軸で小さくなり、とくに b 軸でその影響が最も大きく、100–200°Cの間では熱膨張係数は負の値となっている。膨張係数の磁気変態による影響は b 軸の次に a 軸で大きく、 c 軸で最も小さい。この結果はKagawaら¹³⁾の結果と一致している。図には α -Feの熱膨張係数も示されているが、キュリー点より上の300°Cでは、セメンタイトの各軸の熱膨張係数は α -Feのそれ($16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)に近い値となっている。

Reedら²⁴⁾は、中性子回折によりセメンタイトの格子定数の温度依存性を200–800°Cの間で測定している。800°Cにおける格子定数は4.5641 Å, 5.1340 Å, 6.8428 Åで、それぞれの線熱膨張係数は600°C以下で 1.563×10^{-5} , 1.663×10^{-5} , $1.735 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ で、600°C以上では 1.201×10^{-5} , 1.371×10^{-5} , $2.483 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ である。いずれの温度域でも c 軸の熱膨張係数が最も大きい。またこれらの格子定数の温度依存性から計算される平均の線熱膨張係数は、600°C以下で $16.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、600°C以上で $16.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ となる。また彼らは700–800°Cの単位胞体積として $153.91 + 8.02 \times 10^{-3} T(^{\circ}\text{C}) \text{Å}^3$ を与えている。これから計算される線熱膨張係数は $17.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。

以上のようにセメンタイトの熱膨張係数には大きな結晶方位異方性が存在する。 c 軸の熱膨張係数が最も大きいことは、Zhukov⁸⁾やReedら²⁴⁾が指摘しているように、稠密六方の鉄のジグザグの原子面が伸びてまっすぐに近づく現象

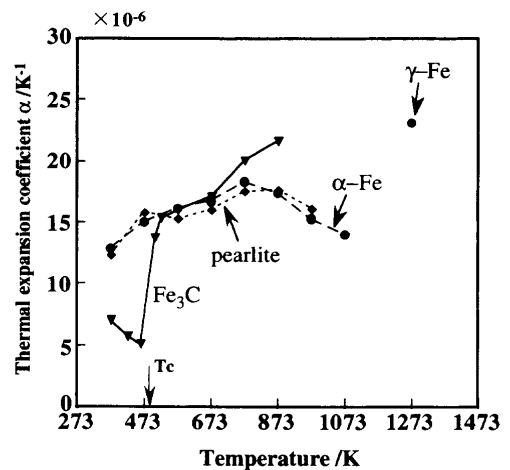


Fig. 21. Temperature dependence of linear thermal expansion coefficient of pure cementite, together with pure Fe, pearlite for comparison³⁵⁾.

と理解できる。また体積磁歪による格子の膨張が a, b 軸で大きく c 軸で小さいのは、逆に稠密六方の鉄のジグザグの原子面が縮んで折れ曲がり、角度が大きくなるためと解釈できる。

バルク体試料を使って試料長さの温度変化を測定し熱膨張係数を求めた例としては、Kagawaら³³⁾がセメンタイト体積率の異なる試料を使って熱膨張係数を求め、100%セメンタイトに外挿することによって、室温と373Kの間の平均熱膨張係数として $3 \times 10^{-6}/\text{K}$ を得ている。著者らがセメンタイトバルク体(MA粉末焼結体)を使って測定した熱膨張係数の温度変化をFig.21³⁵⁾に示す。セメンタイトの熱膨張係数は300–500°Cの温度域ではフェライトのそれに近い $16 \sim 17 \times 10^{-6}/\text{K}$ であるが、キュリー点(220°C)直下では体積磁歪により $5 \times 10^{-6}/\text{K}$ まで異状に小さくなっている。これらの結果はX線や中性子回折の結果とよく一致している。また500°C以上で異状に大きな熱膨張係数がみられるが、このような現象はX線や中性子回折で観察されていないことからセメンタイトの部分的な分解が原因と考えられる。

5.3 電気的・磁氣的性質飽和磁化とキュリー点

セメンタイトの電気抵抗に関する研究は極めて少ない。RadcliffとRollason³⁸⁾はセメンタイト体積率の異なる種々の試料の電気抵抗率を測定し、100%セメンタイトに外挿し、セメンタイトの室温における電気抵抗率として $79.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と推定している。著者らがセメンタイトバルク材(MA粉末焼結体)を使って測定した電気抵抗率の温度変化をFig.22⁶⁵⁾に示す。図中には、比較のため、同様の方法で測定した純鉄の値も示してある。セメンタイトの電気抵抗率は室温でおおよそ $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、純鉄のおおよそ10倍である。電気抵抗率は温度の上昇とともに増加し、金属的な温度変化を示す。電気抵抗率はCrやMnなどの合金元素を添加するとわずかに高くなる。セメンタイトの電

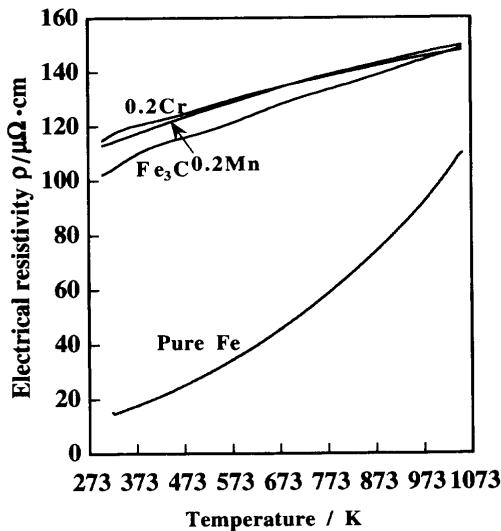


Fig. 22. Electrical resistivity of bulk cementite (Fe_3C , $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_3\text{C}$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_3\text{C}$) as a function of temperature. The values of pure iron are shown for comparison⁶⁵⁾.

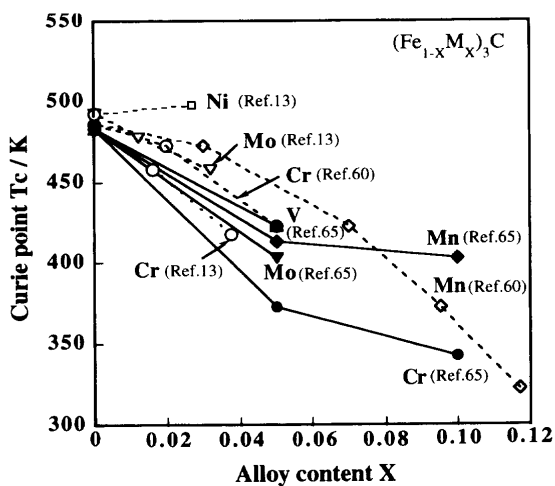


Fig. 23. Variation in Curie temperature of cementite with the content of alloying element^{13,60,65)}.

気抵抗率を他の炭化物⁷¹⁾と比較すると、TiC ($\rho = 68.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), NbC (74), ZrC (75)などよりは高い値である。また γ -Feの電気抵抗を室温まで外挿すると約 $80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり⁷²⁾、セメンタイトの値に近い。

セメンタイトの磁気的性質に関してはいくつかの研究がある。セメンタイトは室温では強磁性で、キュリー点は 220°C ¹³⁾ 付近である。キュリー点はセメンタイトの炭素量が低下すると低下する。例えば γ -Feと 900°C で平衡させた場合、キュリー点は 25°C 低下する¹³⁾。キュリー点は合金元素の添加によっても変化する。Fig.23^{27,13,65)} に合金元素によるキュリー点の変化を示す。キュリー点はCrの添加で最も大きく低下し、Mn, Mo, Vを添加しても低下する。Niは逆にキュリー点をわずかに上昇させる¹³⁾。Shigematsu⁷³⁾ はセメンタイトのキュリー点に対する合金元素の効果を整理し、キュリー点が価電子濃度(e/a)によって変化

することを見出した。これによると、価電子濃度が純セメンタイトの8より大きくなるとキュリー点が上昇し、逆に小さくなると低下する。セメンタイトの飽和磁化については、Shigematsu⁷³⁾ が過共析鋼から電界抽出したセメンタイトを使って測定し、純セメンタイトの飽和磁化として 300K で 150 emu/g , 0K に外挿した値として 190 emu/g を得ている。また合金の影響として、飽和磁化はNiの添加で多少増加し、Crの添加で減少することを報告している。Goodwinら⁶⁰⁾ は、MA焼結法で作製したFe-85vol%セメンタイトの試料で飽和磁束密度として 170 emu/g (16.4T) を得ている。一方著者ら⁶⁵⁾ がセメンタイトバルク体 (MA焼結体) を使ってVSMで室温で測定した飽和磁束密度は 300K で 156 emu/g であり、同様にして測定した純鉄 (230 emu/g) の約70%であった。また 5K での純セメンタイトの飽和磁束密度は 180 emu/g であった。磁気スピンの方向は c 軸に近いとされている⁷⁴⁾。メスバウアーで測定されたセメンタイトの内部磁場は 205 kG で、純鉄の内部磁場 (330 kG) の62%である⁷⁵⁾。

6. まとめ

セメンタイトは、鉄鋼材料や鋳鉄材料の基本的な構成相として人類の長い歴史の中で大量に使用されてきた、最もなじみの深い相の一つである。これまで多くの研究者の地道な努力によってその特性の概要が少しずつ明らかにされてきているが、熱力学的に不安定なためにいまだに未解明の部分が多い。本稿ではセメンタイトの特性に関する理解の現状をまとめてみた。

セメンタイトに関する資料をあたってみて実感したことは、セメンタイトについてまとまった解説がないことである。理由の一つは、まとまった解説が書けるほど確かな特性が測定されていないということであろう。このことは、裏返せば今後研究する余地が十分あるということである。セメンタイトの特性の解明を阻んでいる最も大きな問題は試料の作製であろう。今後は精度のよい測定に耐えるだけの大きさの単結晶試料を作製し、多くの物性が測定されることが期待される。

少し余談であるが、セメンタイトの論文を集めてみると意外なところでセメンタイトに出くわした。地球の中心である内殻がセメンタイトではないかという説が最近地球物理学者から発表されている⁷⁶⁾。もし本当なら、われわれは直径 2500 km の巨大なセメンタイトの上に住んでいることになる。鉄鋼材料の中で見る直径 $0.1 \mu\text{m}$ のセメンタイトからはとても想像できない世界であるが、両者が同じものであればたいへん面白い話である。一方、セメンタイトを磁気記録材料として使う試みもなされている⁷⁷⁾。現在使われている酸化鉄フェライトやCo系材料に比べて、磁化が高いからである。将来セメンタイトでできた記録材料が出

現するかもしれない。

セメンタイトは鉄と炭素という資源的に豊富で、安価で毒性のない物質でできているので、その重要性は計り知れないほど大きいであろう。われわれの身近で今後も間違いなく利用され続けるであろう。本稿がセメンタイトを勉強する人の助けになれば幸いである。

最後に、戦略研究のテーマとして「単純組成鋼の極限強度特性の追求—セメンタイトの新しい活用法の開発—」をとり上げていただいた日本鉄鋼協会、戦略研究の研究代表者であり京都大学の牧 正志先生、共同研究を行っている茨城大学の友田 陽先生、物質・材料研究機構の大塚博士、科学研究費補助金の援助をいただいた文部科学省、研究に協力してくれた研究室の学生諸君に心から感謝いたします。

文 献

- 1) M.Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., New York, (1958).
- 2) E.Schurmann and R.Schmid: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **50** (1979), 101.
- 3) H.Okamoto: *J. Phase Equilib.*, **13** (1992), 543.
- 4) M.Kikuchi, S.Nagakura and S.Oketani: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 1009.
- 5) M.Tanino: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **11** (1972), 204.
- 6) H.L.Yakel: *Int. Met. Rev.*, **30** (1985), 17.
- 7) K.Nakai and Y.Ohmori: *Materia Jpn.*, **40** (2001), 52.
- 8) A.A.Zhukov: *Met. Mater. Process.*, **6** (1994), 77.
- 9) A.Westgren and G.Phragmen: *J. Iron Steel Inst.*, **109** (1924), 159.
- 10) S.B.Hendricks: *Z. Kristallogr.*, **74** (1930), 534.
- 11) H.Lipson and N.J.Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **142** (1940), 95.
- 12) E.J.Fasiska and G.A.Jeffrey: *Acta Crystallogr.*, **19** (1965), 463.
- 13) A.Kagawa and T.Okamoto: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **20** (1979), 559.
- 14) H.Kudielka and H.Moller: *Z. Kristallogr.*, **118** (1963), 213.
- 15) M.J.Duggin, D.Cox and L.Zwell: *Trans. AIME*, **236** (1966), 1342.
- 16) G.P.Huffman, P.R.Errington and R.M.Fisher: *Phys. Status Solidi*, **22** (1967), 473.
- 17) N.J.Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **149** (1944), 143.
- 18) L.Pauling: *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947), 542.
- 19) L.Pauling: *Proc. R. Soc. (London) A*, **196** (1949), 343.
- 20) A.H.Cottrell: *Mater. Sci. Technol.*, **9** (1993), 227.
- 21) A.S.Keh: *Acta Metall.*, **11** (1963), 1101.
- 22) A.Inoue, T.Ogura and T.Masumoto: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **13** (1974), 653.
- 23) H.Stuart and N.Ridley: *J. Iron Steel Inst.*, (1966), 711.
- 24) R.C.Reed and J.H.Root: *Scr. Mater.*, **38** (1998), 95.
- 25) T.Okamoto and H.Matsumoto: *Met. Sci.*, **9** (1975), 8.
- 26) H.Kudielka: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **37** (1966), 759.
- 27) T.Shigematsu: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **39** (1975), 915.
- 28) J.Chipman: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 55.
- 29) K.K.Kelley: *US Bur. Mines Bull.*, **407** (1937).
- 30) F.Forster: *Z. Metallkd.*, **29** (1937), S109.
- 31) L.A.Glokman, A.M.Kartashov, E.M.Rubashkina and A.F.Lobov: *Probl. Prochn.*, **4** (1975), 123.
- 32) B.M.Drapkin and B.V.Fokin: *Phys. Met. Metallogr.*, **49** (1980), 177.
- 33) A.Kagawa, T.Okamoto and H.Matsumoto: *Acta Metall.*, **35** (1987), 797.
- 34) S.J.Li, M.Ishihara, H.Yumoto, T.Aizawa and M.Shimotomai: *Thin Solid Films*, **316** (1998), 100.
- 35) M.Umemoto, Z.G.Liu, K.Masuyama and K.Tsuchiya: *Scr. Mater.*, **45** (2001), 391.
- 36) T.Sato, T.Nishizawa and Y.Ishihara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **23** (1959), 403.
- 37) S.Hartmann and H.Ruppersberg: *Mater. Sci. Eng., A*, **190** (1995), 231.
- 38) S.V.Radcliffe and E.C.Rollason: *J. Iron Steel Inst.*, (1958), 45.
- 39) M.Umemoto, Z.G.Liu, H.Takaoka, M.Sawakami, K.Tsuchiya and K.Masuyama: *Metall. Mater. Trans. A*, **32A** (2001), 2127.
- 40) Metals Reference Book, 5th ed., Butterworths, London, (1976).
- 41) T.J.Goodwin, S.H.Yoo, P.Matteazzi and J.R.Groza: *Nanostructured Mater.*, **8** (1997), 559.
- 42) S.Umino: *Sci. Rep., Tohoku Imp. Univ., Series I*, (1935), No. 23, 665.
- 43) G.Naesser: *Mitt. K.W.I. Eisenforschung*, **16** (1934), 207.
- 44) H.Seltz, H.J.McDonald and C.Wells: *Trans. AIME*, **140** (1940), 263, 45.
- 45) T.Watase: *J. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1933), 110.
- 46) L.S.Darken and R.W.Gurry: *Trans. AIME*, **191** (1951), 1015.
- 47) L.C.Browning, T.W.DeWitt and P.H.Emmett: *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950), 4211.
- 48) H.Ohtani, M.Hasebe and T.Nishizawa: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), 857.
- 49) A.Hultgren and K.Kuo: *Mem. Sci. Rev. Met.*, **50** (1953), 847.
- 50) T.Sato and T.Nishizawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **19** (1955), 385.
- 51) R.W.Gurry, J.Christakos and L.S.Darken: *Trans. Am. Soc. Met.*, **53** (1961), 187.
- 52) T.Kunitake: *J. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1965), 653.
- 53) M.Hillert, T.Wada and H.Wada: *J. Iron Steel Inst.*, **205** (1967), 539.
- 54) W.Koch, J.Dittmann and H.Keller: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **39** (1968), 457.
- 55) J.Philipp and W.Koch: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **40** (1969), 585.
- 56) F.Leiber and W.Koch: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **42** (1971), 106.
- 57) H.El-Naggar and W.Koch: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **44** (1973), 609.
- 58) T.Ko, T.Sakuma and T.Nishizawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **40** (1976), 593.
- 59) M.J.Duggin, D.Cox and L.Zwell: *Trans. AIME*, **236** (1966), 1342.
- 60) P.Schaaf, S.Wiesen and U.Gonser: *Acta Metall. Mater.*, **40** (1992), 373.
- 61) H.Mizubayashi, S.J.Li, H.Yumoto and M.Shimotomai: *Scr. Mater.*, **40** (1999), 773.
- 62) B.M.Drapkin, G.M.Kimstach and T.D.Molodtsova: *Met. Sci. Heat Treat.*, **38** (1996), 408.
- 63) M.Yakushiji, Y.Kondo, H.Matsumoto and T.Okamoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **39** (1975), 606.
- 64) A.Inoue, T.Ogura and T.Masumoto: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **17** (1976), 663.
- 65) M.Umemoto, H.Takaoka and K.Tsuchiya: unpublished work.
- 66) M.Mizuno, I.Tanaka and H.Adachi: *Philos. Mag. B*, **75** (1997), 237.
- 67) 下斗米道夫：スーパーメタルの技術開発 高耐食性鉄系微細構造制御金属材料技術の開発成果報告書（平成11年度），金属系材料研究開発センター，東京，（2000），87.
- 68) W.J.Kim, J.Wolfenstite, G.Frommeyer, O.A.Ruano and O.D.Sherby: *Scr. Metall.*, **23** (1989), 1515.
- 69) A.Inoue, T.Ogura and T.Masumoto: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **17** (1976), 149.
- 70) A.Inoue, T.Ogura and T.Masumoto: *Scr. Metall.*, **11** (1977), 1.
- 71) P.Schwarzkoepf and R.Kieffer: *Refractory Hard Metals*, The MacMillan Company, New York, (1953).
- 72) T.Nishizawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **12** (1973), 35.
- 73) T.Shigematsu: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **37** (1974), 940.
- 74) U.Gonser, M.Ron, H.Ruppersberg, W.Keune and A. Trautwein: *Phys. Status Solidi, (a)*, **10** (1972), 493.
- 75) M.Ron and Z.Mathalone: *Phys. Rev.*, **B4** (1971), 774.
- 76) B.J.Wood: *Earth Planetary Sci. Lett.*, **117** (1993), 593.
- 77) N.Kitaori, O.Yoshida and A.Ishikawa: *Nippon Kagaku Kaishi*, (1998), 263.