## 特別講演

]第173回春季講演大会浅田賞受賞記念特別講演 (平成29年3月15日)

### 計算状態図の源流 : Fe-C 二元系状態図

An Origin of Computational Phase Diagrams: Fe-C Binary System

阿部太一 Taichi Abe 物質·材料研究機構 主幹研究員



\*脚注に略歴

# 」 緒言

西沢<sup>1)</sup>によると合金状態図の最も古い研究の一つとして 1830年のRudbergによるSn-Bi、Sn-Znの研究が挙げられて いる。当時の状態図研究は、測温手法の限界のため低温域の みに限られていたが、Pt-Rh熱電対の開発(1886年)<sup>1)</sup>によ り高温域における測温が可能となり、状態図研究が大きく広 がった。この高温測定可能な熱電対を用いて合金状態図の研 究に取り組んだ先駆者がRoberts-Austenであり、その成果 が1897年のFe-C二元系状態図<sup>2)</sup>である。造幣局研究所に勤 めていた Roberts-Austen は、貨幣生産のためのダイス鋼の研 究から Fe-C二元系状態図の研究に取り組むことになったと 金子の解説<sup>3)</sup>に述べられている。Roberts-Austenの状態図 の第一試案(Fig.1 (a))は、現在広く使われている Gustafson の計算状態図 (Fig.1 (b))<sup>4)</sup>といくつかの点で大きな違いが あるものの、100年以上前の測定であるにもかかわらず、現 在知られている Fe-C二元系状態図とほぼ定性的に一致して いることは特筆すべきである。この第一試案と現在の状態 図の相違点としては、例えば、Roozeboom (1900年)<sup>5)</sup>によ る Gibbsの相律の導入による不変反応の修正と黒鉛とセメ ンタイトとの平衡を併記した複平衡状態図の構成、β鉄の修 正<sup>6)</sup>、フェライトへの炭素の固溶量の測定<sup>7)</sup>、などがあげられ るだろう。この Roberts-Austen から始まった Fe-C状態図の 研究はその後も精力的におこなわれている。この時代の研究 の詳細な経緯は、たとえば田中の解説 (1967年)<sup>8)</sup>にまとめ られている。日本国内の黎明期の論文としては、1924年の石 原<sup>9)</sup>があげられる。また、Hansenの状態図集<sup>10)</sup>にも参考文 献が多く挙げられている。長崎による解説<sup>11)</sup>では、これらの



Fig.1 Progress in the Fe-C binary system. (a) Roberts-Austen's Fe-C binary system in 1897, and (b) the calculated Fe-C phase diagram assessed by Gustafson in 1985.

<sup>\* 1992</sup>年科学技術庁金属材料技術研究所入所、現在物質・材料研究機構主幹研究員、この間、2003年~2004年スウェーデン王立工科大学客員研究員。

精力的な研究により、この時代にFe-C状態図が徐々に変遷 していることが示されている(これらは合金の純度向上、測 定手法・精度の高度化などによると指摘されている)。そし て、1960年代後半までには、Fe-C二元系状態図に関する実 験データがかなり出そろったと考えてもよいだろう。そして この時期には、コンピューターの計算能力の高度化<sup>12)</sup>ととも に計算で状態図を求めようとする試みが始まってくる。正則 溶体モデルなどの熱力学モデルを用いた理論状態図の計算 (Van Laar (1908年)など)や相平衡計算<sup>13,14)</sup>は、既に行われ ていたが、合金状態図全体を計算で求めようとする試みはコ ンピューターの能力向上を待たなければならなかった。

本稿では、Fe基合金状態図データベース構築において 最も重要であり基本的な系であるFe-C状態図をとりあげ、 1960年代以降、計算によるFe-C状態図がどのように進展し てきたのかをまとめることを目的とする。そして、既に数多 くの研究がおこなわれてきたFe-C二元系状態図においても、 まだまだ未解決の問題があることを示し、これからのそれ ら問題解明へ期待したい。そして、既に実用多元系に対する Fe基データベース<sup>15,16)</sup>はいくつも公開されているが、現在の データベースがどのような精度の下で構築されているかを示 すことは、多くの熱力学データベースのユーザーにとっても 有益であると考えられる。

### **2** CALPHAD法

先に述べた通り、19世紀に始まった合金状態図の研究に より、現在では二元系状態図に関してはその多くがある程度 わかっているといってもいいだろう<sup>17)</sup>。しかし、実用合金の ような多元系 (~10元系) となるとその組合せは膨大なもの となり、さらに温度や圧力などの実験条件の制約もあるた め、実験のみで状態図を求めるのには多大な労力が必要とな る。この困難さを乗り越えるため、コンピューターにより状 態図を計算する試み (CALPHAD法: CALculation of PHAse Diagrams) がなされるようになってきた<sup>18)</sup>。このCALPHAD 法とは、熱力学モデルを立てて各相のギブスエネルギーを 記述し、既知の種々の実験データを熱力学的に解析し、コン ピューターを援用して各相のギブスエネルギーの記述に必要 な熱力学モデルのパラメーターを決定することで状態図を求 める一連の手法である。この熱力学モデルのパラメーターを 決定する手続きを熱力学解析と呼んでいる。この CALPHAD 法による熱力学解析は、コンピューターの発展に伴って1970 年代中頃から広く行われるようになった。西沢1)によると 1966年スウェーデン王立工科大学滞在時には、計算機だけで はなくそろばんと計算尺を用いて三元系状態図を求めたと 書かれており、CALPHAD法が始まった初期(60年代頃)の

コンピューター<sup>12</sup>の処理能力にはまだまだ限界があった。こ の当時の状態図計算に関する解説としては、長谷部と西沢 (1972年)<sup>19)</sup>を挙げておく。その後、CALPHAD国際会議が 1973年に第一回がケンブリッジで開催され、CALPHAD誌が 1977年から発行されている。CALPHAD法の発展はたとえば 文献<sup>20,21)</sup>を参考にしていただきたい。現在では、1990年代以 降のCPU能力の急速な向上により、統計力学的手法や第一 原理手法による推定が実験手法とあわせて広く用いられる ようになり、状態図の決定において重要な役割を担うように なってきている。それにより、既存の状態図のさらなる高精 度化、準安定相との相平衡の推定など、CALPHAD法の適用 範囲は広がり続けている。

### 3 Fe-C状態図を計算するための 熱力学モデルの準備

状態図上に現れる種々の相のギブスエネルギーを記述する ためには、熱力学モデルの準備が必要となる。Fe-C二元系の 場合、溶体相のギブスエネルギーを記述するモデル(正則溶 体モデル)、化合物と侵入型固溶体のギブスエネルギーを記 述するモデル(副格子モデル)、Feの磁気転移を記述するモ デルが必要となる。本節ではこれら3つの熱力学モデルの成 立過程に関して簡単に説明するとともに、Fe-C状態図におけ る各相(BCC、FCC、HCP固溶体、セメンタイト、液相、グラ ファイト、ダイアモンド)との関連をまとめる。これらの相 の中で、グラファイトとダイアモンドに関しては、鉄は固溶 しない炭素の単相として取り扱われている。また、熱力学モ デルの詳細についてはここでは取り上げないが、例えば参考 文献<sup>22,23)</sup>を参照してほしい。

### a) 正則溶体モデル

現在、液相と固溶体のギブスエネルギーの記述に広く用いられている熱力学モデルである。既に多くの文献で取り上げられているため、詳細はそれら文献<sup>2224)</sup>に譲ることにする。次節で説明する副格子モデルにおいても同一副格子内は、正則溶体モデルと同様にランダム混合が仮定されており、副格子モデルは正則溶体モデルの拡張と理解できる<sup>25)</sup>。Fe-Cの場合には、極初期の熱力学解析では、BCC、FCC固溶体が置換型固溶体として取り扱われており、それらにも用いられていたが、現在では液相のみこの正則溶体モデルが用いられている。

#### b) 副格子モデル

CALPHAD法において正則溶体モデルとあわせて重要な 熱力学モデルが副格子モデルである。副格子分けの必要がな い単純な溶体相や液相に対しては正則溶体モデルを用いる ことができるが、結晶中である原子が優先占有サイトを持っ ている場合には、優先占有サイトが決まっているということ を熱力学モデルの中に取り入れなければならない。この副格 子モデルは、1970年に正則溶体モデルの拡張としてHillert とStaffansson<sup>25)</sup>により導入された。この時の定式は (A,B)<sub>a</sub> (C,D)<sub>c</sub>で記述される4元素からなる2副格子に対するもので、 元素数が限定されていたが、その後、1981年にSundmanと Ågrenにより<sup>26)</sup>、熱力学計算ソフトウェアでの実行のため多元 系に一般化されている。また、Hillertは、2000年に化合物相 に対する副格子モデルの取扱いの定式化として、Compound energy formalismを発表<sup>27)</sup>している。

Fe-C二元系においては、BCC、FCC侵入型固溶体、セメン タイトやそのほかの準安定炭化物に副格子モデルが用いられ ている。セメンタイトに対しては、化学量論化合物 (Fe)。(C) とする場合と、不定比性を考慮した (Fe)a (C,Va)」が用いら れている場合がある (Vaは空孔)。BCC、FCC 固溶体中では、 炭素原子は侵入型位置を占めるとされており、空隙が大きい 八面体サイト<sup>28)</sup>が炭素原子の主要占有位置と考えられてい る (この場合、炭素原子は四面体サイトを占めない)。した がって、BCC、FCC固溶体は、それぞれ (Fe)<sub>1</sub> (C,Va)<sub>3</sub>、(Fe)<sub>1</sub> (C,Va)」と記述される。高圧相であるHCP固溶体は、隣り合 う炭素サイトを占めないことが経験的<sup>29)</sup>に知られているこ とから、置換型サイト1モルに対して侵入型サイトのモル数 は0.5となり、(Fe)<sub>1</sub> (C,Va)<sub>0.5</sub>が用いられている。Gustafson<sup>4)</sup> によるFe-C二元系の熱力学解析にHCP固溶体は含まれてい ないが、その後のFe-C-W三元系の解析<sup>30)</sup>でM<sub>2</sub>C型の炭化物 を記述するためにHCPのギブスエネルギーが追加されてい る。HCP-Feのギブスエネルギー<sup>31)</sup>は圧力依存性などの実験 データから推定されており信頼できる値と思われるが、同論 文では炭素濃度依存性(相互作用パラメーター)は議論され ておらず、FCC固溶体のパラメーターを用いて炭素の侵入型 サイト数の比で補正を行っただけの値が与えられている (す なわちFCCの半分の値が与えられている)。

#### c) 磁気過剰ギブスエネルギーモデル

磁性相の場合には、正則溶体モデル、副格子モデルによる 記述に加えて、磁気過剰ギブスエネルギーを与えなければな らない。このモデルでは磁気比熱の温度依存性を自然対数で 近似するもので、1975年頃にInden<sup>32)</sup>により提案された(同 氏の論文にUnpublished workとして引用されており、これ が最も古い引用と思われる)。そのため、この磁気過剰ギブス エネルギーのモデルはIndenモデルと呼ばれている。現在の CALPHAD法においては、HillertとJarl<sup>33)</sup>により対数部分を 級数で近似した形式が広く用いられている。近年では、転移 点近傍の比熱変化をより精密に再現するため、級数項を増や した形式 (三項⇒四項) も提案<sup>34)</sup> されている。また、強磁性– 常磁性転移、反強磁性–常磁性転移を分けて取り扱う方法<sup>35)</sup> も提案されているが、基本的な考え方はIndenモデルと変わ らない。

Fe-C系においては、BCCとセメンタイトは強磁性-常磁性 転移、FCCは反強磁性-常磁性転移を持つ。FCCの磁気転移 については文献<sup>31)</sup>に詳しく書かれている。HCPの磁気転移 は実験から反強磁性転移が示唆されているが、CALPHADで はまだ解析がされておらず非磁性として取り扱われている。 最後に、磁気転移に関しては、Cr-Ni系のようにCALPHAD の黎明期に決められたいくつかのパラメーターは、論文発表 されていないものが多く、内部資料や会議での議論を通して 醸成されたものと思われる。発表されていたとしても、パラ メーター値だけの場合もあり、新規実験データや計算結果な どと一致しない場合には、熱力学解析の有無や出典の確認が 必要である(例えば文献<sup>36</sup>)。

## 4 Fe-C状態図の熱力学解析

Fe-C二元系状態図の熱力学解析は、コンピューターの高速 化、熱力学モデルの準備、詳細な実験データの取得が進んだ 1970年代から行われるようになってきた。このころの代表的 な研究はChipmanによる解析<sup>37)</sup>がある。CALPHAD法によ る最初の解析としては、KaufmanとNesor (1978年)<sup>38)</sup>があ るが、炭素は置換型固溶、セメンタイトは化学量論化合物と して取り扱われている。このころの計算状態図に関しては西 沢と長谷部による解説<sup>39)</sup>がある。その後、Ågren (1979年)<sup>40)</sup> が侵入型固溶体モデル (副格子モデル)を用いて解析を行っ ている。Ohtaniら (1984年)<sup>41)</sup>は、侵入型固溶体モデルを用 いて熱力学解析を行うと共に、フェライトのキュリー温度 の炭素濃度依存性を初めて取り入れている。この解析では、 Hasebeら (1985年)<sup>7)</sup> による拡散対法を用いた最新のフェラ イト固溶限の測定データが用いられている。Gustafson (1985 年)<sup>4</sup>も同年に熱力学解析を発表しており、ここでは、同様 にフェライトの炭素固溶限として先のHasebeらのデータが 用いられているが、フェライトのキュリー温度は炭素濃度 に依存しないと仮定されている。近年ではGöhringら (2016 年)<sup>42)</sup>がセメンタイトのギブスエネルギーの再評価を行っ ている (それ以外の相のギブスエネルギーはGustafsonの解 析を基にしている)。ShubhankとKang (2014年)<sup>43)</sup>は、液 相に擬化学モデルを用いた解析を行っているが、そのほかの 相はGustafsonのパラメーターを採用している。このように、 現在の多くの熱力学解析・データベースでは、Gustafsonの 解析が採用されているが、その論文が発表されてから30年以 上が経ち、Fe-C二元系の理解もさらに深まり、実験・計算手 法も高度化していることから、熱力学解析を見直す時期では ないかと思われる。たとえば最近の再アセスメントとしてス ウェーデンのグループの結果<sup>44)</sup>を上げておく。データベース ファイル (TDB) も添付されているので興味のある方は試し てもらいたい。

### **(5)** Fe-C状態図の問題点

ここでは、Fe-C 二元系状態図においてまだ明らかになって いない点をいくつか取り上げる。ギブスエネルギーがどれだ け正しく与えられているかという熱力学モデリングの観点か らは、これらのほかにもいくつかの問題があるが(熱力学モ デルの適用範囲やラティススタビリティの問題) それらにつ いては、別の機会に譲ることにする。

#### 5.1 フェライト中の炭素固容量

炭素のフェライト中への固容量は微量であり、結晶粒サイ ズ、転位などの欠陥密度、不純物の影響をうけるため注意深 い実験が必要となるため、Fig.2に示すように、フェライト中 の炭素の固容量の実験データ<sup>4552)</sup>は測定年代、論文により異 なっている。現在、広く用いられているGustafsonの解析で は、最大固溶限近傍を除きHasebeら<sup>7)</sup>のデータが再現でき るパラメーターとなっている。近年、Pingら<sup>53)</sup>は1200℃か ら油焼き入れしたFe-0.02wt% CのTEM観察から、数nm程 度の炭化物の析出を確認している。このことから実際にBCC 結晶中に固溶している炭素量がさらに低い可能性を指摘して いる。したがって、フェライト中の炭素の存在状態に関して



Fig.2 Experimental data of carbon solubility in ferrite. The solid line shows the assessed Fe-C(graphite) phase boundaries by Gustafson<sup>4)</sup>.

は、もう一度詳細な検討が必要だろう。

### 5.2 フェライトの磁気転移

1900年のRoozeboomによるFe-C状態図にはβ鉄が記載 されているが、これは後に α 鉄の磁気転移であることが明 らかになり、β鉄は状態図から消えることになる。どの時点 で状態図が書き換えられたかは明らかではないが、純鉄に おけるβ鉄とα鉄の結晶構造が同じであることが最終的な 決着を見たのは1922年のWestgrenのX線回折実験による との文献54)があり、この後に状態図も合わせて修正された ものと思われる。たとえば、1924年の解説<sup>9)</sup>には磁気転移と されている。このころの *B* 鉄論争に関しては文献<sup>54)</sup> を参照 していただきたい。Fe基合金状態図における磁気転移に関 しては、Zener<sup>55)</sup>や西沢<sup>31)</sup>による解説も参照していただきた い。CALPHAD法による熱力学解析が行われる時代にはこ のβ鉄論争は終わっているが、Fe-C二元系におけるフェラ イトの磁気転移に関する問題がもう一つ残されている。そ れは、キュリー温度と磁気モーメントの炭素濃度依存性であ る。Ågren40の熱力学解析では、キュリー温度の炭素濃度依 存性は"ある"が現段階では不明としている。この解析では 純元素以外の磁気パラメーターを用いていないので、炭素 添加に伴って転移温度は低下する。一方、Gustafson<sup>4</sup>はキュ リー温度と磁気モーメントが炭素濃度依存性を持たないと仮 定すると、活量の実験データをよりよく再現できるとした熱 力学解析を報告し、この値が現在まで用いられている。一方 で、Hasebeら<sup>7)</sup>、Ohtaniら<sup>41)</sup>は炭素濃度の増加に伴ってキュ リー温度が低下するとした熱力学解析を行っている。一般的 に合金のキュリー温度は何らかの組成依存性を持っており、 Fe-C系において炭素濃度に依らず一定であるという仮定に は疑問が残る。平衡状態図の観点からは、フェライト中の炭 素の固容量はかなり少ないため、フェライト単相域内では一 定と仮定しても問題ないだろうが、たとえば過飽和固溶体を 形成する場合には、その影響は無視できない可能性がある。 したがって、今後、それらの炭素濃度依存性の検討が必要だ ろう。

#### 5.3 オーステナイトの固溶限とセメンタイトの安定性

セメンタイトとオーステナイトの共晶点より低炭素側の 実験データは多いが、それよりも過共晶領域の実験データは 得られていない。セメンタイトのコングルーエント点と非化 学量論性に関しては、議論<sup>42,56,57)</sup>が進んでおり、コングルー エント点と共晶点を結ぶセメンタイトの液相線も信頼でき る値になってきたと言ってよいだろう。ただし、実験による 確認は必要と思われる。また、セメンタイトとオーステナイ ト、黒鉛とオーステナイトの相平衡に関しては、1950~1960 年頃に議論が進んでおり(たとえばDarken<sup>58)</sup>、田中<sup>8)</sup>の解説 を参照)、セメンタイトは全組成温度領域で準安定とされて いる。しかし、Fig.3に示すようにオーステナイトーセメンタ イトとオーステナイトー黒鉛の相境界がかなり近接している 温度域<sup>8)</sup> もあり、相境界が交差している可能性も示唆<sup>58)</sup> され ている。平衡状態図の観点からこの問題が重要なのは、交差 している場合にはセメンタイトは準安定相ではなく、平衡状 態図上の安定相として記述されることになるからである。近 年、大谷ら<sup>59,60)</sup> は第一原理計算手法を用いて、セメンタイト が安定相となる可能性があることを指摘している。

## 6 結言

本稿で示したように、計算熱力学、計算状態図はこれまで に着実に進歩してきている。それを示す適例としてFe-Cの変 遷を追いながら、その進展を眺めてきた。多くの合金系の中 で、Fe-Cは実用上、最も重要であり多くの研究者が、100年以 上にわたり研究を続けている合金系である。そのためFe-C二 元系状態図はすでに完全に理解されていると思っている方が もしかすると多いかもしれない。しかし、ここで示したよう に、元論文、元データを精査してゆくとまだまだ改善の余地 が残されていることは明らかである。特に近年の鉄鋼材料に おける高精度な特性制御のためには、これまでよりも精度の 高い状態図・ギブスエネルギー関数が必要となっており、Fe 基合金状態図の高精度化は急務であるともいえる。また、多 くの研究がおこなわれてきたFe-C二元系において未知の領 域があるということは、それ以外の系はどうなっているのか 想像に難くない。すなわち、現在では3000ある二元系状態図



Fig.3 The Fe-C / Fe-Fe<sub>3</sub>C phase diagram assessed by Tanaka<sup>8)</sup>.

のそのほとんどがASMの状態図集<sup>177</sup>では網羅されており、 二元系の状態図研究はほぼ完成されたかのようにも見える が、まだまだやらなければならないことが多く残されている といえるだろう。本稿では可能な限り多くの解説や論文を網 羅したつもりだが、ここに取り上げられていない重要な研究 も多いはずである。この点は筆者の勉強不足をお詫びすると ともに、皆様からのご指摘を請いたいと思う。

最後に、本稿をまとめるにあたってはNIMS橋本清氏にご 協力いただいた。ここで感謝の意を表する。本研究の一部は JSPS研究費JP15H2304の助成を受けたものである。

### 参考文献

- 1) 西沢泰二:状態図・七話, アグネ技術センター, (2015)
- 2) W.C.Roberts-Austen : Proc. Inst. Mech. Eng., (1897), 31.
- 3) 金子恭二郎:日本金属学会会報, 16 (1977), 502.
- 4) P.Gustafson : Scand. J. Metall., 14 (1985), 256.
- 5) H.W.Bakhuis Roozeboom : Z. Phys. Chem., 34 (1900), 437.
- A.Westgren and G.Phragmen : Z. Phys. Chem., 103 (1922), 1.
- 7) M.Hasebe, H.Ohtani and T.Nishizawa: Metall. Trans. A, 16A (1985), 913.
- 8)田中良平:鉄と鋼, 14 (1967), 1586.
- 9)石原寅次郎:金属の研究,1(1924),1.
- M.Hansen : Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Springer, Berlin, (1936)
- 11) 長崎誠三:金属, 34 (1964), 25.
- チャールズ・イームズ、レイ・イームズ:コンピューター・ パースペクティブ, 筑摩書房, (2011)
- 13) J.J.Van Laar : Z. Phys. Chem., 63 (1908), 216.
- 14) E.Scheil : Arch. Eisenhüttenwes., 22 (1951), 37.
- 15) Fe 基合金データベース (Thermo-Calc) : Thermo-Calc Software, http://www.thermocalc.com/
- 16) Fe基合金データベース (FactSage): GTT-Technologies, http://gtt-technologies.de/
- 17) Binary alloy phase diagrams, T.B.Massalski and H.Okamoto (eds.), ASM Intl., Ohio, (1990)
- 18) L.Kaufman and H.Bernstein : Computer Calculation of Phase Diagrams, With Special Reference to Refractory Metals, Academic Press, Cambridge, (1970)
- 19) 長谷部光弘,西沢泰二:日本金属学会会報,11 (1972), 879.
- 20) P.J.Spencer : CALPHAD, 32 (2008), 1.
- 21) C.N.Saunders and A.P.Miodownik : CALPHAD, A Comprehensive Guide, Pergamon, Oxford, (1998)

- 22) 阿部太一:材料設計計算工学,熱力学計算編,内田老鶴圃,(2011)
- 23) 阿部太一:カルファド法による状態図計算,内田老鶴圃, (2015)
- 24) 西沢泰二:ミクロ組織の熱力学,日本金属学会,(2005)
- M.Hillert and L.-I.Stafansson : Acta Chem. Scand., 24 (1970), 3618.
- 26) B.Sundman and J.Ågren : Metall. Trans. A, 19A (1985), 261.
- 27) M.Hillert : J. Alloys Compounds, 320 (2000), 161.
- 28) 藤田英一:日本金属学会会報,6 (1967),647.
- 29) 菊池実, 長倉繁麿, 桶谷繁雄: 鉄と鋼, 57 (1971), 1009.
- 30) P.Gustafson : Metall. Trans. A, 18A (1987), 175.
- 31) 西沢泰二:日本金属学会会報, 12 (1973), 35.
- 32) G.Inden : Z. Metallk., 66 (1975), 577.
- 33) M.Hillert and M.Jarl : CALPHAD, 2 (1978), 227.
- 34) Q.Chen and B.Sundman : J. Phase Equil. Diff., 22 (2001), 631.
- 35) W.Xiong, Q.Chen, P.A.Korzhavyi and M.Selleby : CALPHAD, 39 (2012), 11.
- 36) T.Abe, K.Hashimoto, Y.Sawada, C.Kocer, K.Shobu, M.Palumbo, S.G.Fries, M.Shimono and K.Tsuzaki : Proc. 3rd Intl. Sympo. on Steel Science ISSS-2012, Kyoto, (2012), 239.
- 37) J.Chipman : Metall. Trans., 3 (1972), 55.
- 38) L.Kaufman and H.Nesor : CALPHAD, 2 (1978), 295.
- 39) 西沢泰二, 長谷部光弘: 鉄と鋼, 67 (1981), 14.
- 40) J.Ågren : Metall. Trans. A, 10A (1979), 1847.
- 41) H.Ohtani, M.Hasebe and T.Nishizawa : Trans. ISIJ, 24 (1984), 857.
- 42) H.Göhring, A.Leineweber and E.J.Mittemeijer : CALPHAD, 52 (2016), 38.
- 43) K.Shubhank and Y.-B.Kang : CALPHAD, 45 (2014),

127.

- 44) R.Naraghi, M.Selleby and J.Ågren : CALPHAD, 46, (2014), 248.
- 45) L.J.Dijkstra : Trans. AIME, 185 (1949), 252.
- 46) J.K.Stanley : Trans. AIME, 185 (1949), 752.
- 47) G.Borelius and S.Berglund : Ark. Fys., 4 (1951), 173.
- 48) E.Lindstrand : Acta Metall., 3 (1955), 431.
- 49) E.EPetrova, M.I.Lapshina and L.A.Shvartsman : Sov. Phys. Dokl., 3 (1958), 872.
- J.Singer and E.S.Anolick : J. Appl. Phys., 30 (1959), 193S.
- 51) R.P.Smith : Trans. Metall. Soc. AIME, 224 (1962), 105.
- 52) M.Hasebe, H.Ohtani and T.Nishizawa: Metall. Trans. A, 16 (1985), 913.
- 53) D.H.Ping, T.W.Liu, M.Ohnuma, T.Ohmura, T.Abe and H.Onodera : to be published in ISIJ Int., 57 (2017)
  7, DOI : http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational. ISIJINT-2016-624
- 54) 長井寿, 守谷英明: アジアから鉄を変える, 東洋書店, (2013)
- 55) C.Zener : Trans. AIME, 203 (1955), 619.
- A.Leineweber, S.L.Shang and Z.-K.Liu : Acta Mater., 86 (2015), 374.
- 57) A.A.Zhukov and R.L.Snezhnoi : Acta Metall., 23 (1975), 1103.
- 58) L.S.Darken and R.W.Gurry : Physical chemistry of metals, McGraw-Hill, New York, (1953)
- 59) 大谷博司, 飯久保智:鉄鋼中の軽元素, 鉄鋼におけるi-s 溶質原子間相互作用とナノクラスタ形成フォーラム, 日 本鉄鋼協会, (2014), 3.
- 60) 大谷博司, 榎木勝徳:ふぇらむ, 19 (2014), 841.

(2017年3月31日受付)