

## 技 術 資 料

### 鉄の炭化物

—焼戻におけるその挙動—

桶 谷 繁 雄\*

#### CARBIDES OF IRON AND THEIR BEHAVIOR IN TEMPERED STEEL

— A Review —

Shiguéo Okétani\*

\* Professor, Tokyo Institute of Technology

##### Synopsis:

The author reviews at first his previous works on iron carbides by electron-diffraction method. Conditions of formation and decomposition of carbides are described briefly. Under 300°C, carburizing gases (CO or CO+H<sub>2</sub>) act as oxidizing agent but this difficulty is avoided by covering the specimens with fine powder of reduced iron. Thus the author obtains the hexagonal iron carbide ( $\epsilon$  phase). Starting from this carbide, by heating in vacuo intermittently or continuously, the author observes the transition  $\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow \theta \rightarrow \text{Fe-C}$  and he finds no precipitation of graphite when  $\chi$  phase transforms into  $\theta$  phase. Namely, it appears to him that the transition is an allotropic change. This indicates that the iron carbides have approximately the same composition or they have relatively wide range of composition. The author believes that the latter view is better for interstitial alloys like iron carbides.

The author studies the tempering mechanism of quenched steel by measurement of instantaneous specific heat and he finds five principal peaks on the curve. A tentative mechanism of tempering is proposed. (1956-4-26)

#### I. 序 言

一国の工業において、鉄鋼がその基幹をなしていることは周知の事実であり、これについて私が喋々するまでもない。鋼においては、そのC%の多少により極めて広範囲の種々の性質を有し、かつ熱処理によつて自由に希望する特性を与えることの可能な点よりして、近代合金学の創始せられた時から、重要な研究の対象であつたことも、ここにのべるまでもないことである。

鋼中における炭化物は、焼準状態において Fe<sub>3</sub>C (cementite) であり、一応これが唯一のものと考えられてきた。しかし近年にいたつて、焼戻し過程に現われる炭化物は Fe<sub>x</sub>C ( $x < 3$ ) なる過炭化物ではあるまいかとの疑問が持たれるにいたり、この過炭化物が事実存在するものであるか、否か、存在するとしても、それが果して焼戻し過程に出現するか否かについて多くの議論がなされつつある現状である。鋼の焼入れ焼戻しの理論はほぼ完成の状態にあると考えられていただけに、この過炭化物問題は重要な意味を持つているのである。従来の焼入れ焼戻し等の熱処理理論に大きな変革が齎らされる

可能性の点よりして、鉄の炭化物研究について一応の回顧もここに必要であろうと思われる。

筆者は、今日までの所、電子線の回折を利用して、鉄の CO ガスによる滲炭により六方晶の炭化物 ( $\epsilon$  相) および結晶系の不明な Hägg's 炭化物 ( $\chi$  相) (いづれも Fe<sub>2+x</sub>C?) ( $x \leq 1$ ) を得ており、その生成の条件、転移温度等を明らかにしてきた。これらの知識を基として焼入鋼の焼戻し過程をしらべようとしているのであつて、以上の  $\epsilon$  および  $\chi$  という 2 種の過炭化物の存在に対して疑を持つてはいない。しかし、使用している研究方法のために試料の化学分析が不可能であるから、それが果して Fe<sub>2</sub>C なのか Fe<sub>2+x</sub>C ( $x \leq 1$ ) なのかは明らかにしていない。かつまた、焼戻し過程の炭化物の挙動についても実験中であつて多く知る所がない。これは 300kv 超高圧電子顕微鏡および電子回折装置を、従来の桶谷研究室の回折装置およびあらたに比熱測定装置と併用して明らかにすべく準備中である。

さて、ここに鉄炭化物の研究についての回顧と、少し

\* 東京工業大学、工博

ばかりの未来への展望をしようとするわけであるが、予めお断わりしておきたいことがある。それは筆者の研究結果を中心としてのべることを主眼とし過去のこの件に関する文献をここに網羅することを意図していないという点である。これについて種々の批判があろうけれど、筆者は自ら重要であると考えた文献だけを引用したい。したがって重要文献の中にはここで挙げないものあることも可能であり、読者もこの点は予め御諒承下さる事をお願いしておく。

## II. 鉄炭化物研究における電子回折法

鉄炭化物の研究においては、種々の研究方法がある。最近わが国において佐藤教授によつて広くなされている所の、炭化物の抽出とその分析およびX線による結晶構造の検査とか、今井教授、岡田教授の磁気分析等がこれである。さらに筆者は焼入れ鋼の焼戻し中の比熱測定をなしつつある。しかし筆者は主として電子回折法を利用したのであるが、その理由はつきのごとくであつた。

(1) 試料の調製が極めて簡単容易であること。

筆者は合成法によつて種々の鉄の炭化物を作つたのであるが、500°C 以下における鉄の炭化反応は非常に遅い。Hofer 等は磁気分析試料として数百時間の処理をなしているのであるが、電子回折試料であるならば10h 以下の処理によつて満足すべき結果が得られた。これは研究能率向上の点よりして望ましいことであつたといえよう。

(2) 電子回折写真は数 sec の露出により撮影し得ること。

電子線の写真乾板に対する作用はX線のそれに比し桁違いに強大であり、これは電子顕微鏡撮影において周知の事実である。些細なことのようにであるが、結果がすぐに見られるということは大きな利点である。

(3) 電子回折理論の発展により、この方法のみにて正確な結晶構造解析が可能になつたこと。

電子線は被検試料と相互作用を持ち、そのために運動学的理論と動力学的理論があり、電子回折による正確な結晶構造の解析は従来はいわば不可能であつた。最近この点に関する理論の進歩よりして電子回折法の適用範囲が飛躍的に拡大されたといえる。

(4) 鉄の炭化物のごときものには、X線より電子線の方が原子散乱因子 (atomic scattering factor) の点より有利であること。

これは簡単にいえないことであるが、X線であれば Fe と C の scattering に対する寄与は 4:1 程度であ

るが、電子線であるとこれが 2:1 となる。つまり C の散乱が大きく利くといえる。このことは結晶内における C の挙動について、電子線の方がX線よりも敏感であることを示すものである。これとおなじことは、Fe 以外の遷移金属の炭化物すなわち、Co や Ni の炭化物についてもいえることである。

以上の他にも種々の利点はあるが欠点のあるものも、もちろんである。試料の化学分析のできないことはその最大のものである。しかし、いかなる研究法にも万全のものは一つもないのであつて、種々の研究結果がそれぞれの独自のものを持ち、それらを基礎として1問題を各種の側面から眺めることが科学の進歩に寄与するのであるから、何もこの種の欠点は電子回折法に限つたことではないのである。大切なことは、一つの方法が他の方法をもつてしては得ることのできない知識を与える点にあり電子回折法はこれを十分に満たすものと筆者は考えている。

## III. 実験の方法

鉄の炭化物について、多くの優れた研究をしている K. H. Jack は Fe-N 合金の研究をし、このNをCによつて置換するという形で鉄の炭化物を得ている<sup>1)</sup>。(後述) その業績においてこれとならんでいる L. J. Hofer は Fischer-Tropsch 法合成触媒を CO ガス処理して、磁気分析、化学分析等により研究をしている<sup>2)</sup>。(後述) 筆者は、合成法により炭化物そのものを直接に得てこれを電子回折によつてしらべた。その方法はつきのごとくであつた。

すなわち真空蒸着によつて、新鮮な岩塩結晶劈開面すなわち {100} に純鉄を蒸着させる。ついで、この結晶を蒸着面を上にして水の中に静かに浸せば、鉄の薄膜が水面に浮ぶ。これを丁寧に水洗して、純ニッケル製の網目の上に受けて乾燥させるのである。これは多結晶薄膜の場合であるが、単結晶薄膜を得る場合は、岩塩結晶を臨界温度 500°C に保つて蒸着する。このようにして、普通ならば面倒な技術を要する金属単結晶の作製は電子回折試料の場合極めて容易になし得るのである。膜の厚みは 500Å 以下であるが、膜厚は蒸着する鉄の量および蒸発点より蒸着点である岩塩までの距離を変えることによつて自由に、しかも相当の正確さで変えることができる。この試料をガス滲炭したのであるが、その滲炭方法は Fig. 1 に示すごとくである<sup>3)</sup>。試料は最下段左側の自動温度調節装置附の Chevenard 炉中に磁製ボートに載せて入れられた。ガスは純 CO および種々の予備実

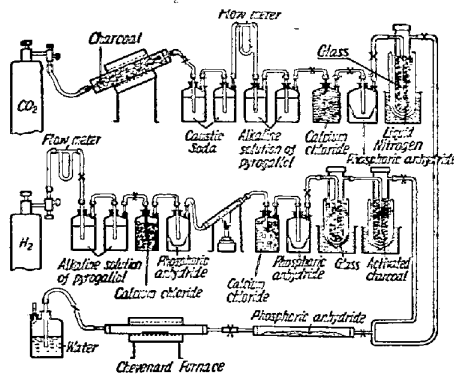


Fig. 1. Apparatus for cementation (Trillat and Okétani, 1951)

Table 1. The cementation of thin film of iron by pure CO (Trillat and Oketani, 1951)

Temp. °C	Time h	Reaction products
350	3	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{C}$
350~400	1~3	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{C}$
400~450	3	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{C}$
450~600	1~3	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{C}$
>700	1~3	Graphite + $\text{Fe}_2\text{O}_3$

験の後に 1:1 の割合の CO+H<sub>2</sub> ガスを用い、流量は

10l/h, 反応管の内径は 25mm であつた。

ここで注意すべきは純 CO で滲炭した場合 Table 1 のごとく Fe<sub>3</sub>C(cementite)( $\theta$ 相)が生ずるのであるがそれと同時に必ず鉄の酸化物が表面に生じていることで実験を繰返した結果、この酸化物(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)は試料の冷却中に生じたものでなく、滲炭反応の間に Fe<sub>3</sub>C とともに生じたものであることをみた。被滲炭鉄の表面において酸化が起つているということは、含 Al 鋼のごときものの滲炭が普通鋼の場合より困難である事実をよく説明する。つまり、選択酸化により表面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生じて、これが滲炭反応を阻害するのである。この酸化現象は固体滲炭の場合に炭酸塩の類を促進剤として加えることも深い関係を持つているごとくである。Table 2 として筆者が最初に発表した Fe<sub>3</sub>C の回折線の面間距離とその強度を与えておこう。(これらは初期のデータであつて、最も新しいデータは近く発表の予定である) 滲炭を CO+H<sub>2</sub> ですると、滲炭反応は著しく促進される。しかも Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はみられなくなる。H<sub>2</sub> の作用を単純に考えれば、表面酸化を防止することによつて、滲炭を促進するのだといえようが、事柄はそのように簡単なものではないようである。H<sub>2</sub> が鉄の中に侵入し、ついでその後を追つてCが侵入するような機構を考えなければならぬであろうが、その細かいことは筆者の実験の

Table 2. Electron diffraction data for Fe<sub>3</sub>C ( $\theta$  phase)

(Trillat and Okétani, 1951)

No.	Spacings, Intensities and indices			Fe <sub>3</sub> C (Hofer et al by X-rays)		No.	Spacings, intensities and indices			Fe <sub>3</sub> C (Hofer et al by X-rays)	
	dÅ	Int.	(hkl)	dÅ	Int.		dÅ	Int.	(hkl)	dÅ	Int.
1	4.84	v w	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	—	20	1.586	w	(130)	1.58	w
2	3.75	v w	(101)	—	—	21	1.545	w	(131)	—	—
3	3.35	w	(002)	—	—	22	1.514	w	(213)	1.51	w
4	2.96	w	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	—	23	1.484	w	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	—
5	2.79	v w	(012)	—	—	24	1.400	v w	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + (024)	1.403	v w
6	2.67	v w	(102)	—	—	25	1.324	m	(124)	1.322	m
7	2.53	S	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + (020)	—	—	26	1.289	w	(214)	—	—
8	2.42	m	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + (112)	2.37	m	27	1.252	w	(232)	1.222	m
9	2.251	w	(200)	2.25	w	28	1.214	v S	(313)	1.214	m
10	2.194	w	(120)	2.18	w	29	1.189	m	(224)	1.189	m
11	2.098	v S	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + (121)	2.10	w	30	1.159	m	(233)	1.159	S
12	2.059	v S	(210)	2.06	m	31	1.150	S	(134)	1.149	m
13	2.010	v v S	(103)	2.01	v S	32	1.125	v S	(330)	1.124	S
14	1.972	v S	(211)	1.97	m	33	1.104	S	(043)	1.104	S
15	1.869	S	(113)	1.87	m	34	1.091	S	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.096	v w
16	1.845	S	(122)	1.85	m	35	1.066	v w	(402)	1.087	v w
17	1.763	w	(212)	—	—	36	1.041	w	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.052	w
18	1.682	w	(004)	1.68	w	37	1.023	w	(421)	1.002	v w
19	1.632	w	(221)	—	—	38	0.985	m	(422)	0.986	m

vvw : very very weak, vw : very weak, w : weak, m : medium, S : strong, vS : very strong, vvS : very very strong

Thin film of iron is carburized at 500°C, 1h with CO current of 10 l/h.

Table 3. Electron diffraction data for Hägg carbide of iron ( $\chi$  phase)  
(Trillat and Okétani, 1951)

No.	Spacings and intensities		Hägg carbide* (Jack by X-rays)		No.	Spacings and intensities		Hägg carbide* (Jack by X-rays)	
	dÅ	Int.	dÅ	Int.		dÅ	Int.	dÅ	Int.
1	4.95	v v w	—	—	31	—	—	1.525	v v w
2	3.33	v v w	3.305	v v w	32	1.513	v w	1.514	v w
3	3.12	v v w	2.919	v v w	33	—	—	1.498	v v w
4	2.87	v v w	2.857	v v w	34	1.436	v w	1.437	v v w
5	2.66	v v w	2.637	w	35	—	—	1.429	v v w
6	2.51	w	2.494	m	36	—	—	1.397	v w
7	2.39	m	2.411	m	37	1.378	w	1.377	m
8	2.268	m	2.276	m	38	1.34	m	1.342	m
9	2.220	S	2.199	S	39	—	—	1.340	v w
10	—	—	2.182	m	40	—	—	1.320	w
11	2.111	—	2.114	w	41	—	—	1.280	v w
12	—	—	2.095	w	42	—	—	1.272	v w
13	2.077	—	2.072	v v S	43	—	—	1.250	S
14	—	—	2.041	v v S	44	1.247	w	1.241	w
15	—	v v S	2.019	w	45	—	—	1.224	v w
16	—	—	2.003	S	46	1.214	v S	1.215	v S
17	—	—	1.985	w	47	1.205	w	1.206	m
18	1.972	—	1.976	m	48	—	—	1.195	v v w
19	1.921	w	1.915	S	49	—	—	1.188	v v w
20	—	—	1.904	v v w	50	—	—	1.183	v v w
21	1.82	m (broad)	1.816	m	51	—	—	1.174	m
22	—	—	1.810	S	52	1.163	—	1.169	m
23	—	—	1.781	v v w	53	—	—	1.160	S
24	—	—	1.767	m	54	—	—	1.148	w
25	—	—	1.725	w	55	—	m	1.143	m
26	1.680	w	1.682	w	56	1.125	—	1.128	v S
27	—	—	1.656	v w	57	—	—	1.116	m
28	1.641	w	1.636	v v w	58	—	—	1.112	m
29	—	—	1.624	w	59	1.103	—	1.105	v v w
30	1.579	v S	1.578	v S					

\* Iron carbide of unknown composition and structure

Thin film of iron is carburized at 350°C, 2h with CO+H<sub>2</sub> (1:1) current of 10l/h.

みでは知ることはできない。

IV. Hägg の炭化物 ( $\chi$  相)

滲炭温度が 700°C を越えれば、セメンタイトは分解してしまつて得るものは黒鉛か黒鉛+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (純 CO の場合) である。これは、この温度以上においては、セメンタイトは不安定で存在し得ないことを示している。普通鋼の場合は、Fe-C 以外に Si, Mn, P, S およびガスを含んだ不純物であるのだから、一般に認められている鋼の平衡状態図でよいが、極純の Fe-C 状態図はそれとは著しく異なつたものになり得る可能性を持つと筆者が考える理由はここにある。もちろん、純粋な自由の形にあるセメンタイトと、 $\alpha$ -Fe のマトリックス中にあるセメンタイトとではその挙動において差があつたとて不思議はないが、しかしセメンタイトが不安定な化合物であることには変りはあるまい。

滲炭温度を下げて 300°C 以下にした場合、純 CO を

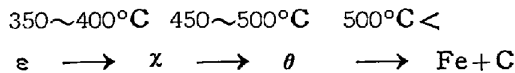
用いた時は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> しか得られなかつたが、CO+H<sub>2</sub> の場合、セメンタイトとは異なる回折図型を得た。そしてこれが Hägg の炭化物とよばれている組成および結晶構造の不明なものであるということを知つた。その面間距離および回折強度は Table 3 のごとくで、X線的に得られたものとよく一致するのである。(さらに詳細は別に発表する) この Hägg の炭化物の本性は明らかではなく、筆者はその結晶構造解析に努力をしたのであるが複雑にすぎて手のつけようがなかつた。しかしセメンタイトとは独立の、はつきりとした一つの相であることは、後述するような相転移の事実よりして実験的根拠もあり確信を持つている。Hägg 炭化物はセメンタイトと同様な結晶構造を持ち、その X線回折図型もよく似ていて大差がないと主張する人もあるが<sup>4)</sup>、これは相転移の中間状態で Hägg 炭化物がセメンタイトと共存することが多い事実よりきた誤解である。

この炭化物については今日までのところ語るべきもの

は少ない状態である。

### V. 六方晶の炭化物( $\epsilon$ 相)と相転移

鉄の炭化物の中で、セメンタイトとは異なつた稠密六方格子に属するものがあることは、古くから指摘されていた所で、たとえば土屋がそれを見出している<sup>9)</sup>。この炭化物を $\epsilon$ 相とよべば、 $\epsilon$ 相は 300°C 以下で鉄をガス滲炭する時に生ずるとされている。筆者はこれを得るべく努力したが、既述のごとく 300°C 以下においては CO および  $\text{CO} + \text{H}_2$  とともに酸化作用の方が激しく、最初はこの $\epsilon$ 相を得ることができなかつた。ところが、つぎのごとき簡単な工夫によつて、酸化を防止して $\epsilon$ 相を得たのである<sup>9)</sup>。すなわち、真空蒸着膜を網目の上に載せ、これを磁製の小さなボートに入れて、還元鉄の微粉をもつて覆つてしまう。これをガス滲炭すると確実に六方晶の $\epsilon$ 相を得ることができた。この面間距離および回折強度は Table 4 のごとくで、Hofer 等が X 線により得たものとよく一致している。電子線回折の場合は、試料が余りにも微量であるために化学分析はできず、したがつてこの $\epsilon$ 相の組成を明らかにし得ないが、筆者はこの $\epsilon$ 相を出発点として Hägg 炭化物 ( $\alpha$ 相) およびセメンタイト ( $\theta$ 相) を得ることを試みた。その結果は、つぎのような温度において相転移が徐々に行なわれるのを見た。



すなわち $\epsilon$ 相を真空中で 350~400°C に加熱すると約 10mn の後に $\alpha$ 相に変わり、 $\alpha$ 相は 500°C、1mn の加熱

Table 4. Electron diffraction data for hexagonal carbide of iron ( $\epsilon$  phase)\*\* (Okétani and Nagakura, 1955)

No.	Spacings dÅ	Intensities	Indices (h.c.p.)
1	4.0~4.4	vw broad	*
2	3.2~3.3	vw broad	*
3	2.38	w	(10.0)
4	2.17	m	(0.02)
5	2.08	v S	(10.1)
6	1.61	S	(10.2)
7	1.38	S	(11.0)
8	1.24	S	(10.3)
9	1.17	S	(20.0) (11.2)

\* Super lattice reflections

\*\* Prepared by the carburization of thin film of iron covered with fine powder of reduced iron. Carburizing gas: CO or  $\text{CO} + \text{H}_2$ , Temp: 250°C, Time 2~3h.

により、 $\theta$ 相(cementite)に変わる。しかも Hofer は  $\alpha \rightarrow \theta + \text{C}$  (graphitic) のごとき反応を見出しているが<sup>7)</sup> 筆者の実験においてこの場合 C の析出は如何に詳細にしらべても認められなかつた。電子線の場合、X 線に比して原子散乱因子は回折角の小さな所で有利であり、C の析出などは X 線よりも遙かに検知しやすいのである。故に、 $\alpha \rightarrow \theta$  において C の析出がないことは確実であるといえよう。

以上の実験はつぎのことを教える。すなわち、(1)  $\epsilon$ 相も  $\alpha$ 相も、筆者には化学分析はできなかつたが、たしかに鉄の炭化物であること。(2)  $\epsilon$ 相、 $\alpha$ 相の Cohen 等による分析結果は  $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$  といわれているが、 $\text{Fe}_3\text{C}$  に近い組成を持つものであること。(3) あるいは、Fe-C のごとき侵入型化合物においては、C の化合量を一義的にきめられず、ある巾を持ち、その範囲内であれば同素変態的に結晶系を変え得ること。(4) この変化は非可逆的であること。この (2) および (3) は、焼入れ鋼の焼戻し過程の研究に対して重要な意味を持つと思われる。何故ならば $\epsilon$ 相は  $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$  というよりも  $\text{Fe}_3\text{C}$  に近いとする人もあるのであつて、焼戻し過程中に起る炭化物反応に於いて C のより富な $\alpha$ 相を通つて  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementite) に変るといふことはあり得なから  $\epsilon \rightarrow \theta$  なる変化はあるが  $\epsilon \rightarrow \alpha \rightarrow \theta$  なる変化はないのではあるまいかとの説も行なわれている。筆者の実験は、 $\epsilon \rightarrow \alpha \rightarrow \theta$  なる変化が同素変態的に行なわれることを示しているから、焼入れ鋼中でこの変化もあり得るといふ結論になる。これは、焼入れ焼戻し鋼の比熱測定によつて筆者は明らかにしつつあり<sup>9)</sup>、詳細の一部は X 線においてのべる。

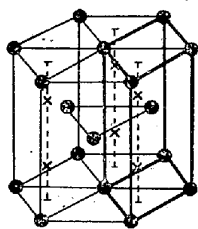
さて、 $\epsilon$ 相の電子線および X 線回折図型はそれが稠密六方晶であることを示している。ところが、鉄と同様に遷移金属であるニッケルの炭化物  $\text{Ni}_3\text{C}$  も稠密六方晶であり、これは Westgren<sup>9)</sup> 等によりすでに研究されている。それで筆者は鉄炭化物の $\epsilon$ 相の結晶構造を明らかにするために、鉄の場合と同様な方法によつて、ニッケルの炭化物をしらべてみた。それについてのべることにしよう。

### VI. 鉄炭化物 $\epsilon$ 相と $\text{Ni}_3\text{C}$ <sup>10)</sup>

$\text{Ni}_3\text{C}$  の生成条件その他については、邦語による既発表の論文に詳しいから、ここで繰り返さない。要点のみを記せば真空蒸着によつて作つたニッケル薄膜を Fig. 1 のごとき装置で 300~400°C に数時間熱すれば得られ、400°C 以上では生成した  $\text{Ni}_3\text{C}$  は  $\text{Ni} + \text{C}$  に分解する。しかもこの  $\text{Ni}_3\text{C}$  は X 線によつて与えられた格子常數

Table 5. Electron diffraction data for  $\text{Ni}_3\text{C}$  isomorphous with  $\epsilon$  phase of iron carbide (Okétani and Nagakura, 1954)

No.	Intensities	Indices and spacings					$\text{Ni}_3\text{C}$ (Jacobsen <i>et al.</i> ) by X-rays	
		Ni		$\text{Ni}_3\text{C}$		Extra rings	Int.	dÅ
		(hkl)	dÅ	(hkl)	dÅ			
1	w	—	—	—	—	4.23 <sub>7</sub>	—	—
2	w	—	—	—	—	3.77 <sub>1</sub>	—	—
3	w	—	—	—	—	2.49 <sub>1</sub>	—	—
4	w	—	—	—	—	2.39 <sub>3</sub>	—	—
5	m	—	—	(10·0)	2.27 <sub>9</sub>	—	m	2.29 <sub>2</sub>
6	m	—	—	(00·2)	2.15 <sub>8</sub>	—	m	2.16 <sub>4</sub>
7	vS broad	(111)	2.03 <sub>0</sub>	—	—	—	—	—
8	—			(10·1)	2.02 <sub>0</sub>	—	—	m
9	vw broad	—	—	—	—	1.89	—	—
10	S broad	(200)	1.75 <sub>9</sub>	—	—	—	—	—
11	S	—	—	(10·2)	1.56 <sub>7</sub>	—	m	1.57 <sub>6</sub>
12	v w	—	—	—	—	1.47 <sub>4</sub>	—	—
13	m	—	—	(11·0)	1.31 <sub>4</sub>	—	S	1.32 <sub>3</sub>
14	S broad	(220)	1.24 <sub>4</sub>	—	—	—	—	—
15	S	—	—	(10·3)	1.21 <sub>6</sub>	—	S	1.22 <sub>1</sub>
16	v w	—	—	(20·0)	1.13 <sub>5</sub>	—	—	1.14 <sub>6</sub>
17	m	—	—	(11·2)	1.12 <sub>2</sub>	—	—	1.12 <sub>8</sub>
18	m	—	—	(20·1)	1.10 <sub>1</sub>	—	—	1.10 <sub>8</sub>
19	w	—	—	(00·4)	1.07 <sub>8</sub>	—	—	1.08 <sub>2</sub>
20	S broad	(311)	1.06 <sub>1</sub>	—	—	—	—	—
21	vw broad	—	—	(20·2)	1.01 <sub>3</sub>	—	—	1.01 <sub>3</sub>
22	w	—	—	(10·4)	0.97 <sub>5</sub> <sub>6</sub>	—	—	0.97 <sub>8</sub>
23	w	—	—	(20·3)	0.89 <sub>3</sub> <sub>0</sub>	—	—	0.89 <sub>4</sub>
24	w	—	—	(12·1)	0.84 <sub>3</sub> <sub>8</sub>	—	—	0.85 <sub>0</sub>
25	m	—	—	(11·4)	0.83 <sub>3</sub> <sub>2</sub>	—	—	0.83 <sub>8</sub>



● Ni × C

Fig. 2. Unit cell of  $\text{Ni}_3\text{C}$ , proposed by Jacobsen and Westgren (1933)

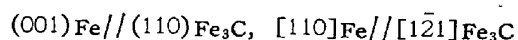
Positions of carbon atoms are to be modified (to be published shortly by Nagakura)

(すなわち稠密六方晶  $a=2.646\text{Å}$ ,  $c=4.329$   $c/a=1.636$ ) よりも小さく  $a=2.631\text{Å}$ ,  $c=4.312\text{Å}$ ,  $c/a=1.640$  である。Westgren 等の与えた単位胞は Fig. 2 のごとくであり、筆者の得た電子回折図型よりの計算は Table 5 のごとくである。

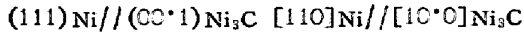
この表の中にみられる Extra rings というのは、X線回折をもつてしては見られなかつた回折線なのである。これらは、試料の汚染による脂肪酸類のそれでもなく、また、他の不純物によるものでもなく、 $\text{Ni}_3\text{C}$  自体

によるものであることを筆者は確認した。これはすでにのべたごとく、X線と電子線の回折の様相が異なるものであるから、このような Extra rings の出現も別に不思議なものではない。それと同時に、これら Extra rings の吟味によつて、X線では知ることのできなかつた  $\text{Ni}_3\text{C}$  の原子配列についてのより詳細な知識を得ることができるのである。筆者の研究室における長倉はこれをなし、Fig. 2 に与えられた Westgren 等の構造を大巾に修正するにいたつてゐる<sup>11)</sup>。

さて  $\text{Ni}_3\text{C}$  の稠密六方晶は、構造的にいつて鉄の  $\epsilon$  相と等晶形 (isomorphous) ということができる。したがつて、 $\text{Ni}_3\text{C}$  の構造を明らかにすることは  $\epsilon$  相のそれを明らかにすることでもある。その準備的な意味で筆者は単結晶ニッケルを作り、これを滲炭して表面に  $\text{Ni}_3\text{C}$  を生ぜしめ、その相互方位の関係をしらべてみた。セメントタイトの場合は筆者の研究によれば



なる関係があり<sup>12)</sup>、これより筆者は鉄格子中への炭素原子の滲入機構を明らかにしようとして失敗したが、それはセメントタイトの構造が余りにも複雑にすぎたからであつた。 $\text{Ni}_3\text{C}$  の場合はつぎのごとくである。



つまり、ニッケル結晶の最稠密面上に  $\text{Ni}_3\text{C}$  の最稠密面が載り、最稠密方向が互に一致しているのであつて、結晶学的に考えれば最も無理のない形といえる。

こうした関係よりして、ニッケル中に炭素原子が滲入して  $\text{Ni}_3\text{C}$  の形成される様相を図式的に Fig. 3 のごとく考えることができよう。上方はニッケルの (111) 面であつて、ここではニッケル原子面は ABC ABC... のごとく平行している。これに炭素原子が入つて行くことに

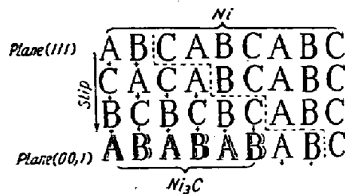


Fig. 3. Diagrammatical representation of plane relations between Ni and  $\text{Ni}_3\text{C}$  (Okétani and Nagakura, 1954)

よつて、最上段左端の AB はつて CA という位置にくる。この CA ははさらにつて BC となるとともに迂りは右方に移動していく。最後にこの BC の列が  $\text{Ni}_3\text{C}$  の (00 $\cdot$ 1) 面として ABAB という、稠密六方晶の C 軸に直角な列に変化していくのである。この迂りは、滲炭が進行するにつれて、 $\text{Ni}_3\text{C}$  単結晶が崩壊して多結晶になることよりも推定し得るものである。

鉄炭化物の  $\epsilon$  相の構造については未発表の長倉の研究があるが、これと  $\text{Ni}_3\text{C}$  生成において上記のごとき方位関係のあることを考慮すれば、焼戻し鋼において析出する  $\text{Ni}_3\text{C}$  と等晶形 (isomorphous) な  $\epsilon$  相の析出機構を明らかにし得るものと筆者は期待している。もちろん、化合によつて生成するものと、析出とでは状況が異なるために、同様に論じられない点のあることは当然であるが、結晶学的に無理の少ない方位というものは、そう沢山はあるものではなく、とくに低温において過飽和なマトリックスからの析出は最も無理の少ない条件を満足させねばならないと思われるから、筆者の期待にも理由があるといえよう。ただし鉄の場合は、析出のマトリックスがマルテンサイトであるから、そこに大きな考慮が払われねばならないのはいうまでもない。

## VII. Jack の実験とその批判 (1)

鉄の炭化物および鋼の焼戻し過程の炭化物の挙動について語るためには、K. H. Jack の研究に言及しない訳には行かない。Jack は鉄の窒化物、炭化物、炭窒化物について広汎な組織的研究を早くからなし、多くの

業績をあげているからである。その最初の発表は 1946 年の Nature であるが、詳細はすでに引用したごとく 1948 年の論文で Binary and ternary interstitial alloys と題され、副題として The iron-nitrogen system: the structures of  $\text{Fe}_3\text{N}$  and  $\text{Fe}_2\text{N}$  を第 1 報、The iron-carbon-nitrogen system を第 2 報としている。われわれはとくに興味を持つのは、この第 2 報であつて、その研究の要旨をつぎにのべることにする。Fig. 4 のごとき装置を用い、 $\pm 2^\circ\text{C}$  の正確さで所要温度に保たれた炉内に鉄窒化物微粉を 0.5 g 入れる。CO はポンプにより循環するのであるが試料と反応して生じた  $\text{CO}_2$  お

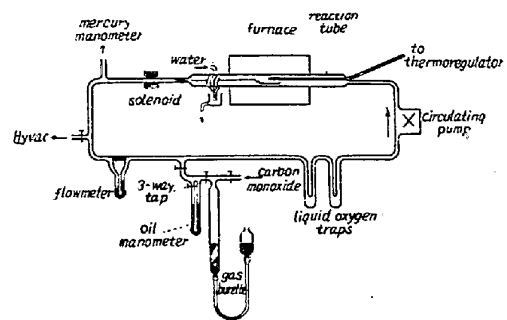


Fig. 4. Apparatus for carburizing iron nitrides. (Jack, 1948)

よび  $\text{C}$  は U 字管 (trap) で除去し、つねに新鮮な CO の一定量を補給して、反応ガス圧を一定に保つ。かくして鉄窒化物を出発点として鉄の窒炭化物を経て鉄の炭化物までの反応を追求するわけである。試料の化学分析および X 線回折によつて成分構造等がたしかめられた。その結果の 1 例を Fig. 5 に示す。この図は  $450^\circ\text{C}$  において鉄の窒化物を滲炭したので 50 h 後に反応は完了している。Jack はこれよりして、 $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$  という過炭化物の存在を見出しているのである。この Jack の見出した過炭化物の X 線図型は Hägg の炭化物とよばれているも

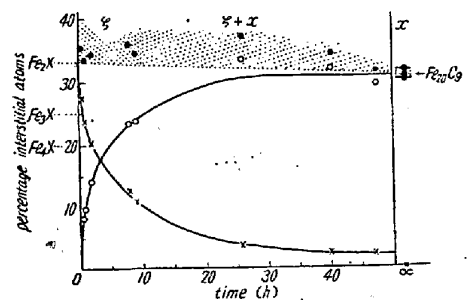


Fig. 5. The reaction of carbon monoxide with  $\epsilon$ -iron nitrides at  $450^\circ\text{C}$

- × Nitrogen concentration
- Carbon concentration
- Concentration of carbon plus nitrogen

のとよく一致する。

この問題について、筆者は Jack と文通によつて数回の討論をなしたのであるが、筆者の見解はつきのごとくであつた。(1) 鉄窒化物の微粉を CO ガスによつて滲炭したのであるが、筆者の経験よりして試料表面にはほとんど非晶質に近い炭素が附着しやすい。これを分析の際に化合炭素としてしまつたのではないか。(2) この  $Fe_{20}C_9$  は実は成分が  $Fe_3C$  であつて、斜方晶(orthorhombic)であるべきセメンタイトが同素変態的に異なつた結晶構造を与えるのではないか。この2点について Jack より詳細な答があり、実験の結果には自信を持ちたしかにこれは過炭化物であつて、セメンタイトとは異なるものであるといつてきたのであつた。

本文の V において、筆者は相転移についてのべたが、この Jack の見解と筆者のそれとのいづれが正しいかについて実験した結果であつて、これより  $\alpha \rightarrow \theta$  なる転移は C とか Fe の析出なしで起り得ることが示され、筆者の正しいことが確認されたことになる。

ただしここで考えなければならないのは、既述のように、鉄の中に炭素原子が侵入型に入つた化合物においては、あるきまつた成分比というものがあると考えられないのではないかという点である。これは侵入型合金を扱う時に重要な意味を持つものと思われるので、ここに強調したい。Jack は鉄の窒化物を滲炭したのであるが、この場合、Fe 格子の空間は N 原子によつてしめられており、それが C 原子によつて置換されて行くのであるから、C 原子として、その最大限まで入り得る可能性がある。したがつて、Jack の  $Fe_{20}C_9$  なる結果は誤りであるとは断定できない。しかしながら、最大値まで入らなくとも、 $Fe_3C$  の成分に近い所で  $\alpha$  相としての特有の結晶構造を持ち得ることは、筆者の実験によつて明らかである。また、 $Fe_3C$  と普通いわれているセメンタイトも、その生成の条件によつて、成分が変り得る可能性も考えなければならない。従来の化学分析をみると、分析の誤差以上の大きな C% の差も、誤差内に無理におさめて  $Fe_3C$  にしてしまつた傾向があるように筆者は考えている。この点に関して十分な検討が必要であらう。

### VIII. Hoferの実験とその批判。

Hofer およびその協力者は Fischer-Tropsch 合成法に用いられる触媒を CO ガス流によつて、たとえば  $240^\circ C$  で 539 h 処理するのである。その結果は Fig. 6 に示す。いずれも 300~600 h を要して、ほぼ滲炭を完了している。 $240^\circ C$  にて処理したものからは、X線分析

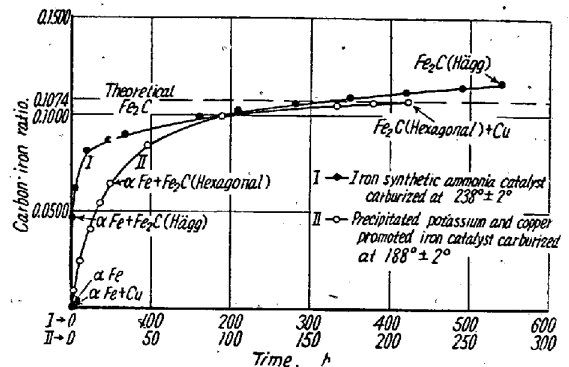


Fig. 6. Carburization of two types of iron Fischer-Tropsch catalyts (Hofer et al., 1949)

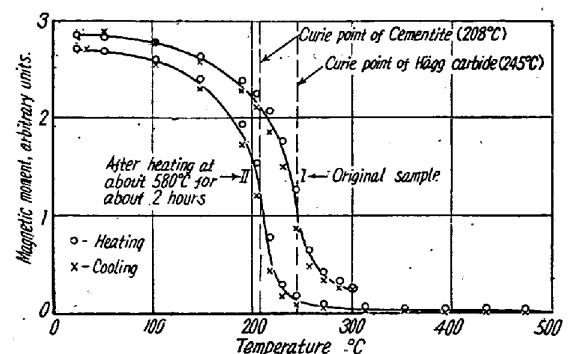


Fig. 7. Thermomagnetic curves showing: I, presence of Hägg carbide in iron synthetic ammonia catalyst; II, same catalyst decomposed into cementite. (Hofer et al., 1949)

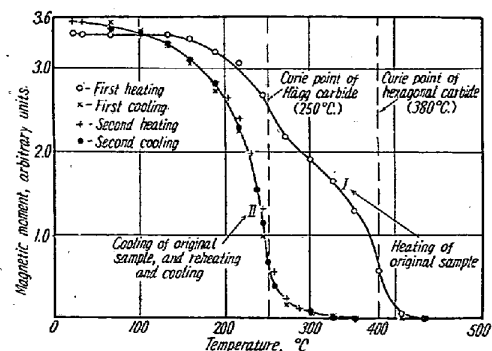


Fig. 8. Thermomagnetic curves showing the presence of the Hägg and hexagonal iron carbides in copper-promoted Fischer-Tropsch catalyst, and the reversibility of the Hägg carbide curve. (Hofer et al., 1949)

によつて Hägg 炭化物で  $Fe_3C$  なるものであることを知つている。その磁気分析結果は Fig. 7 である。この曲線 I より、これが  $245^\circ C$  にキュリー点を持つ Hägg 炭化物、おなじ試料を  $580^\circ C$ 、2 h の加熱をすれば、すべてセメンタイトに変化しキュリー点  $208^\circ C$  を示している。

Fig. 8 は酸化鉄—銅—カリウム (100:10:0.32) 触媒



を 190°C で CO ガス中で処理したものの磁気分析で、最初の変曲点は 247°C と 380°C にあつて、2つの異なつたものより成ることを示す。247°C は Hägg 炭化物 ( $\alpha$ 相) であるとしている。ただし X線分析ではこの  $\alpha$  相を見出してはいない。380°C に変曲点を持つものは不安定で 435°C 以下で分解し、冷却時に際しては典型的な Hägg 炭化物の曲線を与える。この不安定な炭化物は 300~380°C で分解しやすい。そしてこの 380°C が不安定な炭化物の真のキュリー点であろう。かつ X線分析によつて、これが稠密六方晶の  $\epsilon$  相であるとしている。

Hofer 等はさらに、 $3\text{Fe}_2\text{C} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{C} + \text{C}$  すなわち  $\alpha \rightarrow \theta + \text{C}$  なる反応をここにおいて示している。

筆者の研究室の長倉は、電子回折カメラ内において  $\epsilon$  炭化物を加熱し、連続的に回折写真を撮つて  $\epsilon \rightarrow \alpha \rightarrow \theta$  の転移温度を見ているが<sup>13)</sup>、Hofer 等が  $\epsilon$  炭化物のキュリー点としている 380°C は、 $\epsilon \rightarrow \alpha$  の転移点と考える方が正しいと主張している。 $\alpha \rightarrow \theta + \text{C}$  なる反応は、C の析出がないという筆者の研究によつて誤りであることがわかる。これは Hofer 等が  $\alpha$  相を  $\text{Fe}_2\text{C}$  とし、それが  $\text{Fe}_3\text{C}$  に変るためには、C を析出させるか、Fe を吸収するかさせねばならないために考えられたことであろう。また、Hofer 等は Synthesis of cementite として<sup>14)</sup>、セメンタイトの合成法をのべているが、これはつぎのごとくに行なつている。すなわち  $\text{Hägg-Fe}_2\text{C} + \alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$  なる反応を起させるのである。これは既述のごとく  $\alpha\text{-Fe}$  なしでも起るのであり、しかも反応後  $\alpha\text{-Fe}$  が残留することをのべているから、セメンタイトの合成法として好適なものであるとは、筆者は考えていない。

Hofer はこれ以外にも鉄の炭化物について多くの論文を公刊しており、これは別の機会にのべることにしよう。

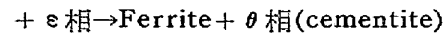
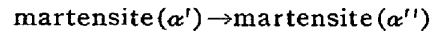
### IX. Jackの実験とその批判 (2)

Jack は鉄—窒素—炭素の化合物の研究より、焼入れ鋼の焼戻し過程の研究に入り、活潑に論文を発表している。その業績については Hardy および Heal が "Report on Precipitation"<sup>15)</sup> と題して総合報告の一部にのべているから興味ある人はそれを読みたい。ここでは要点のみをのべることにする。

Jack は鋼を焼入れ、120°C で5日および40日間焼戻して、稠密六方晶である  $\epsilon$  相の出現を認めている。ただしこの  $\epsilon$  相の X線回折図型よりのデータは特殊な解釈をしておりその説明は巧妙にすぎない気味があると考えら

れる。これを 160°C および 250°C で焼戻せば、 $\epsilon$  相および残留オーステナイトの線が弱まり、新相が現われる。Jack はこれをセメンタイトであるとし、それが薄片状に析出しているとして回折図型を説明している。

Hardy および Heal は Jack の研究を批判しつつ、多くの他の文献を引用している。そして焼戻し過程に起る変化はつぎのごときのものであらうとしている。



Jack がなした所の 120°C における焼戻しにおいて、 $\epsilon$  相が析出するのであらうことは、筆者も一応は同意するものである。しかし、さらに高い温度で焼戻した時に薄片状のセメンタイトが析出することは認めがたい。何故ならば、筆者の研究によつて、 $\epsilon \rightarrow \alpha$  の変化が容易に起り得ることがわかっているから、一度析出してきた  $\epsilon$  相が  $\alpha$  相を通過せずに  $\theta$  へ移ることは考えられないからである。しかも、 $\alpha$  相と  $\theta$  相との回折図型は多結晶状の Debye-Scherrer 環を与える時に、それぞれ特徴を持ち、はつきりと区別できるのであるが、そのいずれかが方向性を持った場合、当然回折強度に異状を生じてきて、 $\alpha$  相と  $\theta$  相の区別が極めて困難になるからである。故にそのような場合は、何とでも理屈をつけられるのであつて、たとえ回折線の強度その他をうまく説明したとしても決定的なものではあり得ない。したがつて Hardy および Heal が焼戻過程は、かくのごときのものであらうとしていることも、決定的なものではあり得ないのである。

### X. 鋼の焼戻中の比熱変化

筆者およびその協力者達は、鉄の炭化物の結晶構造、その相転移等についての過去7年間の研究をもととして鋼の焼戻し過程の炭化物の挙動をしらべるために、比熱測定法を採用した。その理由は、(1) このテーマについての比熱による研究がほとんどないこと、(2) 比熱測定が Al 合金の時効、復元現象に有力なデータを与えており、鋼の場合にも同様であらうと推測したこと、(3) 後の理論的な取扱いにも好都合である事等である。その結果は発表<sup>16)</sup>して、論文は執筆中であるから、詳細はそれに譲りここにその一部のみをのべることにする。

Antia, Fletcher および Cohen によれば<sup>17)</sup> 焼き入れ炭素鋼の焼戻しにはつぎの3つの段階があるとしている。

すなわち (1) 80°C~160°C において硬度増加をなす。

(2) 230°C~280°C においてわずかに軟化する。

(3) 260°~360°Cにおいて著しく軟化する  
そして、この 230°~280°C における変化は残留オース  
テナイトの変態に相当することがよく知られている。

筆者は炭素を 0.91% 含有する SK5 を 960°C より  
氷水中に焼入れ、そのまま室温で時効させ、あるいは焼  
入後液体窒素中にひたす等の熱処理をほどこして、その  
比熱を測定した。Fig. 9 はその 1 例である。

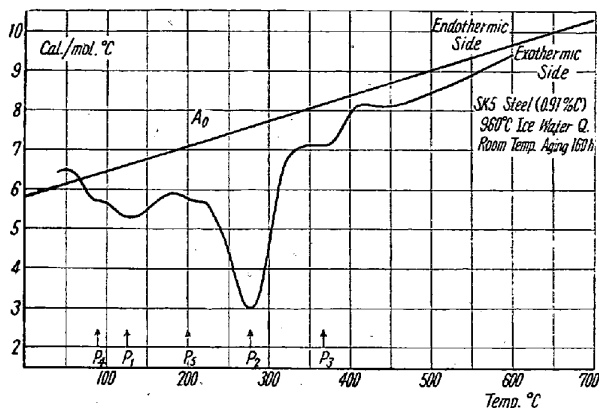


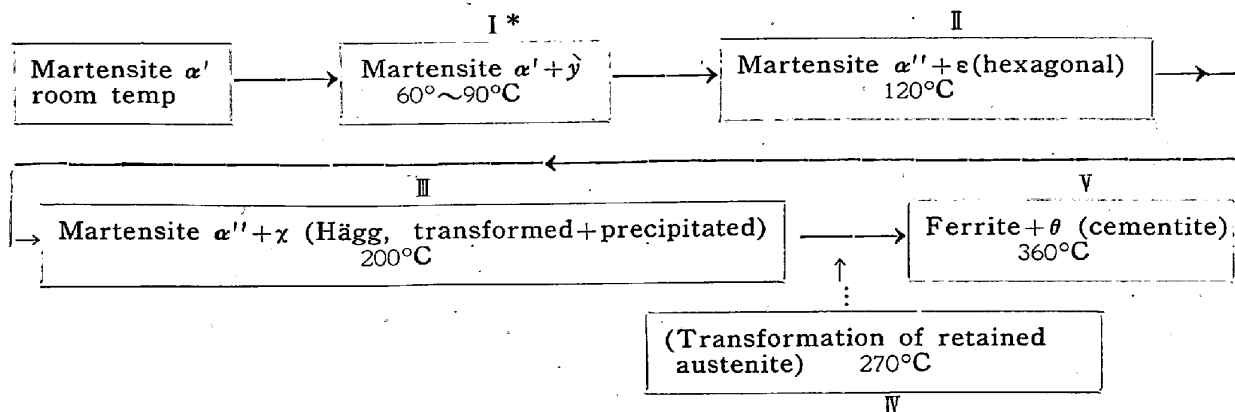
Fig. 9. The instantaneous specific heat curve for a tool steel of 0.91% carbon. (Okétani, Nagakura and Mikami, 1956)

(The straight line is the standard line obtained from completely annealed SK5 steel)

これは前記の SK5 鋼を 960°C 焼入常温時効であつて、120°C, 270°, 360°C に明瞭な山が見られる。これを P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> と名づけることにしよう。直線は基準線であつて、焼鈍鋼により測定せられたものであり、この基準線より下の部分は発熱、上の部分は吸熱を示す。

A<sub>0</sub> 点における比熱の変化はみられていない。発熱の山は、以上の温度以外に、熱処理条件を変化することによつて、60~90°C, 200°C の 2 つがあることを知る。これを P<sub>4</sub>, P<sub>5</sub> としよう。また、常温近傍において、比熱の異常のあることが確実であるので、これを P<sub>6</sub> とする。

P<sub>1</sub> は Jack 等の実験および筆者等の他の実験より、



\* At the stage I, some change occurs. (the formation of G.-P. zone?)

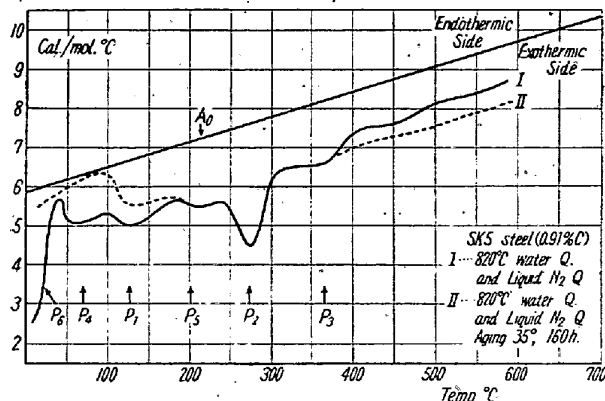


Fig. 10. The instantaneous specific heat curve for a tool steel of 0.91% carbon (Okétani, Nagakura and Mikami, 1956)

Martensite  $\alpha' \rightarrow$  martensite  $\alpha'' + \epsilon$  なる変化であろうと推定される。

P<sub>2</sub> は sub-zero 処理等よりして残留オーステナイトの分解によるものであろうと考える。

P<sub>3</sub> は徐々に起るセメンタイト (Fe<sub>3</sub>C) の生成および凝集によるものであろう。

P<sub>4</sub> は他の実験よりして、低温における時効現象によると結論される。

説明のむずかしいのが P<sub>5</sub> および P<sub>6</sub> である、P<sub>6</sub> は熱処理直後と、ある程度室内に放置したものとは異なり P<sub>4</sub> と密接な関係を持つ。これについては改めてのべることとする。P<sub>5</sub> を何と考えるかが焼戻し過程を明らかにするために重要であらう。現在のところ、筆者はこの P<sub>5</sub> を  $\epsilon \rightarrow \chi$  なる変化によつて、 $\chi$  相が生成する山であると考える。これは仮説であつて、より詳細な実験によつてたしかめる積りである。

すなわち、SK5 鋼についての焼戻し過程を仮説としてつぎの段階に分けて考える。常温にて起る変化は一応除外する。

200°C 近傍における異常は岩瀬—竹内両教授の研究においてもすでに見出されており、その本性について種々議論のあつた所であるが、以上のごとく説明すれば明らかであろう。また、sub-zero 処理によつても、270°C の  $P_2$  の山は思つたほど下らないが、これは残留オーステナイトの分解より以後のすべてのプロセスが一挙に起ることによるものであろう。

## XI. 今後の展望と感謝

筆者および Jack, Hofer 等の研究によつて、鉄の炭化物には  $Fe_3C$  (cementite) のみでなく、 $\epsilon$  (hexagonal close-packed) および  $\alpha$  (Hägg carbide) の存在は確認されたわけである。しかしながら、これらの相が焼入れ鋼の焼戻し過程にいかなる挙動をなすかという点については、まだ多くのなすべきことがある。そして古い研究題目である所の、ある種の鋼に顕著に出現する焼戻脆性もこれらに關聯して明らかにされるかも知れない。熱処理直後の常温の鋼の内部に起る種々の現象も、実用上、理論上極めて重要であり、今後の研究にまたねばならぬであろう。

筆者の意図する所は、すでに鉄とニッケルの炭化物の研究は終つているのであるから、これにコバルトの炭化物の研究を加えて、実用遷移金属炭化物の研究としてまとめてみたいのである。それによつて、種々の特殊鋼の炭化物の問題の解決に資することになるであろうし、また合成化学における触媒の問題をも相当明らかにし得ると思つている。これと平行して、焼戻し過程の研究に比熱測定が有効であることを知つたので、合成した極純鋼市販の炭素鋼あるいは特殊鋼の熱処理条件を変えたものを系統的に比熱測定をして、重要な知識を得たいと考える。

今後の焼戻し理論の確立には、Lement, Averbach および Cohen 等がなしているとき<sup>18)</sup>、電顕による観察とともに、磁気、X線、電子線、比熱、炭化物の電解抽出等の総合的な研究が必要であつて、各個バラバラに異なつた試料、異なつた熱処理その他統一のない研究では駄目であると思う。

筆者が鉄の炭化物の研究に入り、自由に思う所の仕事をする事ができたのは Paris 大学教授、フランス国立中央科学研究所 X線研究室主任の J.-J. Trillat 先生のお蔭であり、筆者を助けてくれた Claire Besse 夫

人 (旧姓 Claire Pierré) に対しても感謝したい。帰朝後筆者と協力してくれたのは理学士長倉繁齋君で、その協力なくしては、本研究のごとき長期に亘るものは不可能であつたであろう。また、怠惰な筆者を鞭撻して、本文のごときを書かした日本鉄鋼協会編集委員諸兄の御厚意を有難く思うものである。なお、筆者が帰朝後の研究書は文部省科学研究費のみによつた。(1956.4.21)

## 文 献

- 1) K. H. Jack: Proc. Roy Soc. A. 195(1948)34
- 2) L. J. E. Hofer, E. M. Cohn and W. C. Peebles., J. Amer. Chem. Soc. 71 (1949) 89
- 3) J.-J. Trillat et S. Okétani: Met. et Corr. 308 (1951) 1, C. R. Acad. Sc. 230 (1950) 2203, Met. et. Corr. 302 (1950) 263
- 4) A. Michel et R. Bernier: Rev. de Metallur XLVI (1949) 821
- 5) H. Tutiya: Bull. Inst. Phys. Chem. Res, 10 (1931) 556
- 6) 桶谷, 長倉: 科学 25 (1955) 638
- 7) Hofer etc. Loc. cit.
- 8) 桶谷, 長倉, 三神: 日本金属学会 1956 年春季大会講演
- 9) Jacobsen and Westgren: J. Phys. Chem. 20 (1933) 361
- 10) 桶谷, 長倉, 土屋: 日本金属学会誌, 18 (1954) 325, 桶谷, 長倉: 日本金属学会誌, 18 (1954) 329
- 11) 長倉: 近く発表の予定
- 12) J.-J. Trillat et S. Okétani: C. R. Acad. Sc. 233 (1951) 51
- 13) 桶谷, 長倉: 日本金属学会 1956 年春季大会講演
- 14) L. J. E. Hofer and E. M. Cohn: J. Chem. Phys. 18 (1950) 766
- 15) H. K. Hardy and T. J. Heal, Progress in Metal Physics 6, vol. 5 (1954) 143
- 16) 桶谷, 長倉, 三神: Loc. cit.
- 17) D. P. Antia, S. G. Fletcher and M. Cohen: Trans. ASM, 32 (1944) 290
- 18) B. S. Lement, B. L. Averbach and M. Cohen: Trans. ASM 46 (1954) 851, 47 (1955) 291