

## 鋼中におけるニオブ炭化物および窒化物の挙動について\*

(ニオブ添加鋼に関する基礎的研究—I)

盛 利貞\*\*・藤田清比古\*\*\*・時実正治\*\*\*・山口 紘\*\*\*\*

## Behavior of Niobium Carbides and Nitrides in Steel.

(Fundamental study on niobium-added steel—I)

Toshisada MORI, Kiyohiko FUJITA,  
Masaharu TOKIZANE and Ko YAMAGUCHI

## Synopsis:

High purity Fe-Nb-C, Fe-Nb-N and Fe-Nb-C-N alloys containing niobium up to 0.33% were vacuum-melted and cast into 2~5kg ingots. The metallographic structure was investigated with these specimens which had been prepared from the samples by quenching in water after long-time holding at respective temperatures of 800 to 1250°C. At the same time, the precipitants were isolated from these specimens by 6N-HCl solution and identified by X-ray diffraction method. The quantitative determination of insoluble niobium was also investigated. Results obtained are as follows:

- 1) The precipitation of niobium-carbonitrides or -carbides is recognized predominantly on austenite grain boundaries as finely dispersed particles, while the niobium-nitrides precipitate as comparatively large particles.
- 2) The precipitants of niobium-carbides and-carbonitrides in these samples were identified to be f.c.c.  $\delta$ -phases with somewhat different lattice constants.
- 3) Two types of hexagonal niobium-nitrides were recognized and identified to be  $\epsilon$ - and  $\delta'$ -phases, the ratio of  $\epsilon$ - to  $\delta'$ -phase seemed to be increased as the ratio of N to Nb in sample was increased.
- 4) These precipitants can be quantitatively isolated from the iron matrix by dissolving the chips in 6N-HCl solution at room temperature.
- 5) It is concluded from the results of analysis for insoluble niobium content in each specimen that the precipitation of niobium-carbides, -nitrides and-carbonitrides begins at high temperature such as 1200°C and is almost completed at about 900°C in these alloys.

(Received 3 Sept. 1963)

## I. 緒 言

鋼に合金元素として Nb を添加することはかなり古くから実用化されていたことであるが、最近では一般構造用鋼に対する微量添加が注目され、微量の Nb 添加が鋼の結晶粒を微細化し、引張り強さ、衝撃値などの機械的性質、溶接性の向上をもたらすことが報告<sup>1)~3)</sup>されている。

Nb は C ならびに N との親和力が大であり、したがって鋼中においても炭化物、窒化物あるいは炭窒化物を生成しやすく、これらの化合物の生成傾向が鋼の諸性質と密接な関係を有するものと考えられる。

本研究は Nb 添加鋼に関する基礎的研究として、鋼中における Nb 炭化物、窒化物および炭窒化物の挙動を明

らかにすることを目的とし、Fe-Nb-C, Fe-Nb-N, Fe-Nb-C-N 系高純度合金を溶製してこれら合金中における析出諸相の形態ならびに挙動を検討した。

## II. 試 料

塩基性電気炉純鉄、粒状金属 Nb または Fe-Nb (Nb  $\approx$  20%) 母合金ならびに高純度黒鉛 (灰分 0.1% 以下)、N<sub>2</sub> ガスを用い、高周波誘導加熱式 5kg 真空溶解鑄造装置により Table 1 に示すごとく試料 2.5kg 鋼塊

\* 昭和38年4月本会講演大会にて発表  
昭和38年9月3日受付

\*\* 京都大学工学部, 工博

\*\*\* 京都大学工学部

\*\*\*\* 京都大学大学院

Table 1. Chemical composition of ingots.

System	Sample No.	Concentration (%)				
		Nb	C	N	S	O
Fe-Nb-C	C 11	0.081	0.108	0.001	0.009	0.0005
	C 13	0.317	0.108	0.001	0.010	0.0010
Fe-Nb-C-N	CN 32	0.185	0.093	0.024	0.010	0.0004
	CN 34	0.329	0.074	0.036	0.010	0.0006
	CN 21	0.089	0.014	0.020	0.010	0.0025
	CN 23	0.262	0.010	0.027	0.010	0.0019
Fe-Nb-N	N 7	0.159	0.008	0.022	0.011	0.0015
	N 8	0.202	0.008	0.020	0.010	0.0020

Table 2. Holding time of equilibrium heat-treatment.

Temperature (°C)	Holding time (hr)	
	Fe-Nb-C Fe-Nb-C-N	Fe-Nb-N
800	100	—
900	50	—
1000	30	36
1100	25	30
1200	20	24
1250	—	18

(試料 N7 および N8 は 5kg) を溶製した。Fe-Nb母合金は金属 Nb 粉末を圧縮成形し真空焼結後、純鉄とともにアーク溶解して作った。なお N の添加は N<sub>2</sub> ガスを炉内に導入し溶湯を約 200 mmHg の N<sub>2</sub> 雰囲気中に 30~40min 保持することによって行なつた。

試料 N7 および N8 は鋼塊の一部を切断後約 20mm φ の丸棒に鍛造したが、他の試料はいずれも鍛造材のまま実験に供した。

これらの試料の分析は Nb は JIS 吸光光度法、C は JIS 凝縮気化法、また N は JIS 水蒸気蒸溜法によつた。

### III. 実験方法

各試料中の析出物の挙動を検討するために 800~1250°C に各試片を長時間保持後水冷する平衡熱処理を行なつた。予備実験によつて平衡到達時間は 800°C で約 50 hr, 1250°C で約 10 hr であることが確かめられたので各温度での保持時間は Table 2 に示すように定めた。なお Fe-Nb-C, Fe-Nb-C-N 系の試料は鍛造状態のまま溶体化処理を行なうことなく平衡熱処理を行なつたが、Fe-Nb-N 系試料では鍛造材に 1300°C × 2hr 水冷の溶体化処理を行なつてのちこの平衡熱処理を施こした。

鍛造材ならびに上述の熱処理を施こした各試片につい

て光学顕微鏡ならびにカーボン抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察を行ない、一部の試片については制限視野電子線回折を行なつた。

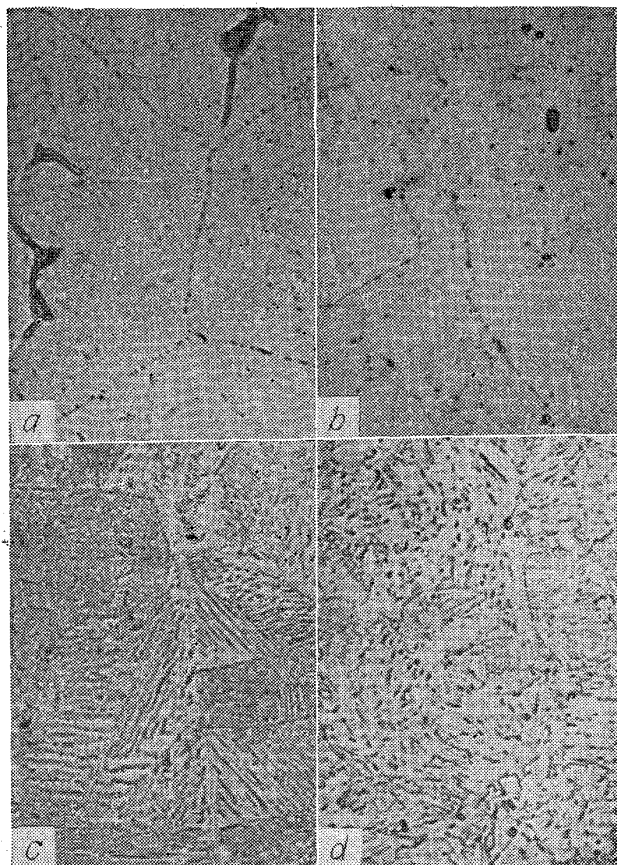
つぎに各試片より採取した旋削片を 6N-HCl で処理し、地鉄溶解後直ちに遠心分離し、純水およびアルコールで洗滌後真空デシケータ中で乾燥した不溶性残渣の X 線回折を行なつた。X 線回折はノレルコ自記 X 線回折装置 (Co K<sub>α</sub>, 30 kV, 10 mA) を用い、純 Si の回折線によつて回折角を補正した。

さらに析出物を定量的に抽出分離する方法についていろいろの検討を行ない、HCl 処理法により析出諸相をほぼ完全に抽出分離するための条件を決定し、その方法によつて抽出した残渣中の Nb の態別定量法を検討して化合物型 Nb 量の温度による変化から固体鉄中における Nb 炭化物、窒化物および炭窒化物の挙動を推定した。

### IV. 実験結果および考察

#### 1. 光学および電子顕微鏡観察

光学顕微鏡により Fe-Nb-C 系では鍛造状態では極軟鋼にしばしば認められるパーライト状セメンタイトがフェライト粒界に沿つて析出しているのが認められた (Photo. 1 (a))。これらの他に主としてオーステナイト粒界につらなつた、また一部は粒内に散在したきわめて微細な析出物が認められるが、これらは後述の X 線回折結果に照らしていずれも立方晶の δ Nb 炭化物と考えられる。800°C で平衡熱処理を行なつた試片では Photo. 1 (b) のように粒内、粒界の微細な炭化物はいくぶん増加し、同時にこれらの凝集によつてできたと考えられる比較的大きな析出物も若干認められるが、パーライトは勿論なくなつている。1200°C に保持水冷した試片においては Photo. 1 (c) で明らかなように前述の微細な炭化物はほとんど溶解し、いわゆる低炭素鋼の焼入れ組織が認められる。

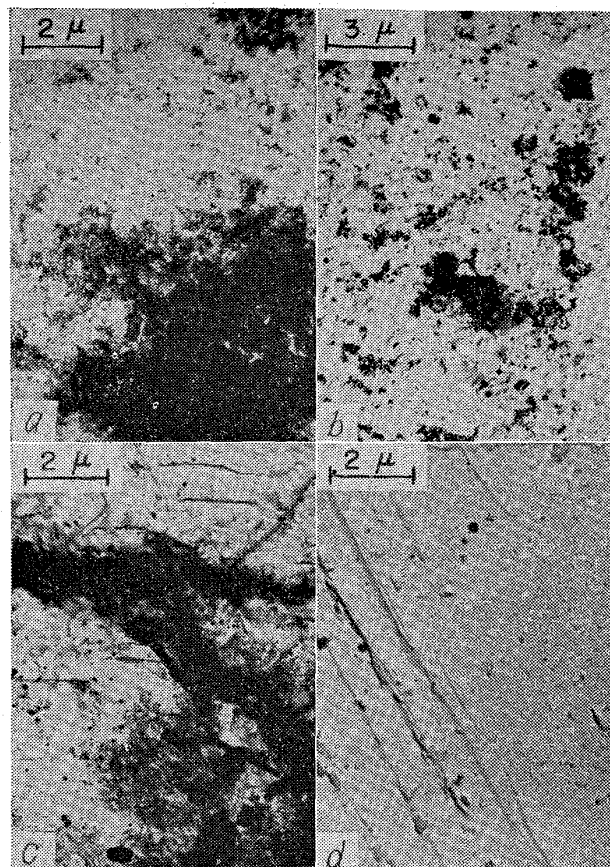


(a) C11 As cast (b) C11 800°C×100hr W.Q.  
 (c) C11 1200°C×20hr W.Q. (d) C13 1200°C×2hr W.Q.  
 Photo. 1. Micrographs of C11 (Nb 0.08%, C 0.11%) and C13 (Nb 0.32%, C 0.11%).  
 5% picral etched ×1000 (3/5)

Nb 含有量の高い試料 C 13 (Nb=0.317%) ではないずれの試片においても上述の試料 C 11 (Nb=0.081%) に比して析出物がかなり多く、1200°C に保持水冷した試片でもなおわずかに残存しているのが認められたが (Photo. 1(d)), 析出状態、析出物の形状などには差異は認められなかった。

Nb 炭化物の析出状態をさらに詳細に検討するためにこれらの試片について作製したカーボン抽出レプリカにより電子顕微鏡観察を行なった結果、鑄造材および 800°C に保持水冷した試片では Photo. 2(a), (b) に見られるようにきわめて微細な雲状の析出物が分散しており、1200°C に保持すると (Photo. 2(c)) 析出物はかなり凝集して結晶の発達した比較的大型のものが認められるようになる。

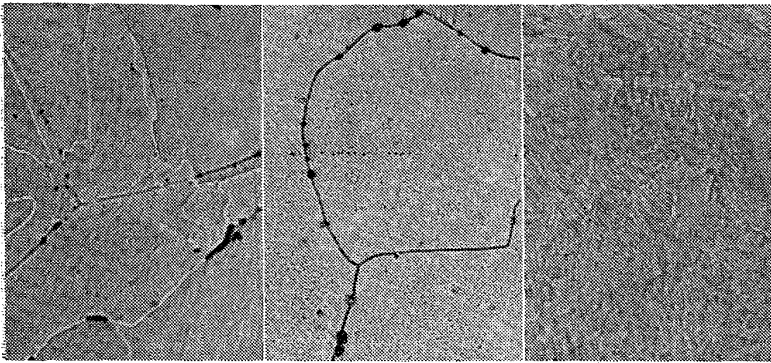
Photo. 2(a)~(c) は Nb 含有量の高い試料 C 13 (Nb=0.317%) の析出物を示しており、Photo. 2(c) のように 1200°C に保持水冷してもなをかなり析出物が残存しているが、これに反して Nb 含有量の低い試料 C 11 (Nb=0.081%) では Photo. 2(d) に示すように



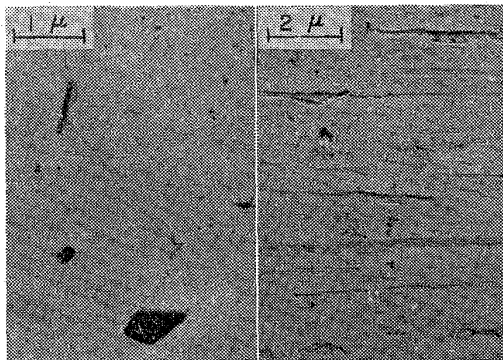
(a) C13 As cast (b) C13 800°C×100hr W.Q.  
 (c) C13 1200°C×20hr W.Q. (d) C11 1200°C×20hr W.Q.  
 Photo. 2. Electron micrographs of C11 (Nb 0.08%, C 0.11%) and C13 (Nb 0.32%, C 0.11%). Carbon extraction replica method.

光学顕微鏡による観察結果に一致してこの温度では析出物はほとんど溶解しており焼入れ組織に対応したすじが認められる。このことから 0.08% Nb 程度の Nb 添加低炭素鋼 (C≒0.1%) においては 1200°C 以上の温度範囲において Nb 炭化物はほとんど生成しないものと考えられる。

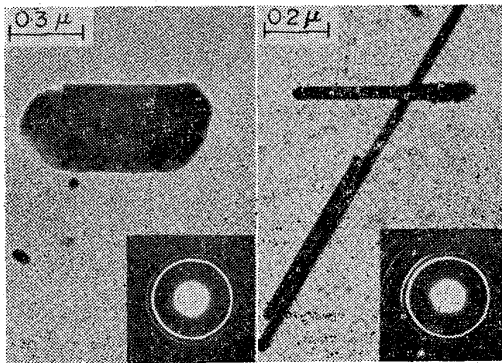
Fe-Nb-C-N 系のうち C 含有量の比較的高い試料 CN 32 (C=0.093%) および CN 34 (C=0.074%) ではないずれの試片においても Fe-Nb-C 系の場合とほとんど同様の組織を示している。しかし C 含有量の低い試料 C N 21 (C=0.014%), CN 23 (C=0.010%) ではかなり異なり鑄造状態の試片ではパーライト状セメントイトは全く認められず、またオーステナイト粒界ならびに粒内の微細な析出物 ( $\delta$  Nb 炭窒化物または窒化物と考えられる) はかなり少なく、フェライト粒界に沿って比較的大型の異なった析出物が認められた (Photo. 3(a))。このような析出物は Photo. 3(b) に示すごとく 800°C に保持水冷した試片でも認められ、これらは後述の



(a) As cast (b) 800°C×100hr W.Q. (c) 1200°C×20hr W.Q.  
Photo. 3. Micrographs of CN21 (Nb 0.09%, C 0.01%, N 0.020%). 5% Picral etched. ×1000. (1/2)



(a) 800°C×100hr W.Q. (b) 1200°C×24hr W.Q.  
Photo. 4. Electron micrographs of CN21 (Nb 0.09%, C 0.01%, N 0.020%). Carbon extraction replica method.



(a) 1300°C×2hr W.Q. (b) 1300°C×2hr W.Q.  
1000°C×36hr W.Q. 1250°C×18hr W.Q.  
Photo. 5. Electron micrographs and diffraction patterns of N8 (Nb 0.20%, N 0.020%). Carbon extraction replica method.

X線回折結果から六方晶の  $\delta'$  Nb 窒化物と考えられる。1200°C に保持水冷した試片においては Photo. 3 (c) に見られるように Photo. 1 (c) と同様に析出物はほとんど溶解し、焼入れ組織が現われてくる。

電子顕微鏡による観察においてもこれらの試料と Fe-Nb-C 系試料との析出物の形状差は明確であり、Photo.

4 (a) に見られるように試料 CN21 の 800°C に保持水冷した試片における析出物は、Photo. 2 (a) に見られたような微細な雲状の析出物とちがって結晶の発達した比較的大型のものである。1200°C に保持水冷した試片においては Photo. 4 (b) に見られるように残存している析出物もあるが多くは溶解し焼入れ組織に対応したすじが認められる。

Fe-Nb-N 系の試料については、光学顕微鏡による観察結果において上述の試料 CN21, CN23 の場合と大差ないが、高倍率の電子顕微鏡下で観察すると析出物の形は2種類に大別される。1つは Photo. 5 (a) に示されるような角形の析出物でこれは電子線回折によつて後述する  $\delta'$  Nb 窒化物であることが確認された。他方は Photo. 5 (b) に見られるような針状の析出物であり、これについては電子線回折から同定することができなかつたが後述する X線回折結果から  $\delta'$  Nb 窒化物ではないかと考えられる。なお電子線回折の標準物質としては、レプリカ表面に蒸着した Au 膜を使用した。

## 2. 抽出残渣の X線回折

それぞれの試料について各種の熱処理を施した試片より抽出した残渣の X線回折図から各回折線に対応する格子間隔を求め、それらを Nb 炭化物、窒化物に関する ASTM カードと比較して回折線を分類同定し、さらに不明の回折線については Hull の図表を用いて検討して面指数を配当し析出物各相の格子定数を算定した。これらの結果を総括して Table 3 に示す。なお比較のために Table 3 の右側には合成試料について報告した BRAUER and LESSER<sup>4)5)</sup>, BRAUER<sup>6)</sup> および STORMS and KRİKORIAN<sup>7)8)</sup> の結果から本研究において確認した諸相に相当する Nb 炭化物、窒化物および炭窒化物の結晶構造、格子定数およびそれらの化学組成を要約して併記した。

本研究における Fe-Nb-C 系の試料 C13 の各種の試片より抽出した残渣は立方晶の  $\delta$  相であるが、得られた格子定数 (4.453~4.460 Å) からはこれらが Nb 炭化物かあるいは N を固溶した Nb 炭窒化物であるかは明らかでない。しかしこの試料 C13 の N 含有量 (0.001%) が C 含有量 (0.108%) に比していちじるしく微量であるから炭化物とするのが妥当ではないかと考えられる。

$\delta$  Nb 炭化物および炭窒化物については、BRAUERら<sup>4)5)</sup> および STORMS ら<sup>7)8)</sup> によつて Nb と結合する C あるいは N 量と格子定数の関係が研究されており、それらの結果と本研究で得た格子定数とを対比すれば試料 C13 の

Table 3. Comparison of lattice constants of various phases.

This study						Previous workers' results with synthesized samples				
Sample No.	Heat treatment	Phase	Lattice constant			Phase	Lattice constant			Chemical composition
			a (Å)	c (Å)	c/a		a (Å)	c (Å)	c/a	
C 13	As cast	$\delta$	4.460	—	—	$\delta$	4.4300	—	—	NbC <sub>0.70</sub> NbC <sub>0.92</sub> NbC <sub>0.69</sub> * NbC <sub>0.99</sub>
	800°C		4.460	—	—	NbC	4.4716			
	1200°C		4.453	—	—	Cubic	4.4281* 4.4702			
CN 34	As cast	$\delta$	4.420	—	—	$\delta$	4.3880	—	—	
	800°C		4.415	—	—	NbCN	4.4692			
	1200°C		4.428	—	—	cubic				
CN 23	As cast 800°C 1200°C	$\delta$	4.390	—	—	$\delta$ NbN cubic	4.382   4.392	—	—	NbN <sub>0.88</sub>   NbN <sub>0.98</sub>
		( $\delta'$ )	2.98	5.53	1.86					
		$\delta'$	2.98	5.58	1.87					
		$\delta'$	2.97	5.57	1.87					
N 7	1000°C 1250°C	$\epsilon$	2.96	11.30	3.83	$\epsilon$ NbN hex.	2.950	11.252	3.82	NbN <sub>1.000</sub>   NbN <sub>1.018</sub>
		( $\delta'$ )	2.96	5.61	1.90					
		$\epsilon$	2.99	11.25	3.76					
		( $\delta'$ )	—	—	—					
N 8	1000°C 1250°C	$\delta'$	2.97	5.53	1.86	$\delta'$ NbN hex.	2.93	5.45	1.87	Very close to NbN
		( $\epsilon$ )	2.95	11.50	3.90					
		$\epsilon$	2.78	11.28	4.05					
		( $\delta'$ )	2.96	5.58	1.88					
		( $\delta'$ )	—	—	—					

\* Storms et al's<sup>7)</sup> results.

Others are Brauer et al's<sup>4)5)</sup> and Brauer's<sup>6)</sup> results.

各試片中より抽出した残渣は Nb C<sub>0.8</sub>~Nb C<sub>0.9</sub> なる組成を有するものと推定される。

Fe-Nb-C-N 系の試料 CN34 の各種の試片中より抽出した残渣も立方晶の  $\delta$  相であつて上述の BRAUER ら<sup>5)</sup> および STORMS ら<sup>7)</sup> の研究結果と本研究で得た格子定数 (4.415~4.428 Å) とを対比して、これらはほぼ Nb C<sub>0.3</sub> N<sub>0.7</sub>~Nb C<sub>0.2</sub>N<sub>0.8</sub> なる組成を有するものと推定される。

顕微鏡による観察結果においてすでに述べたごとく C 含有量の低い試料 CN23 (C=0.010%) と C 含有量の比較的高い試料 CN34 (C=0.074%) とでは析出物の形状がかなり異なつていたが、抽出残渣の X 線回折結果においても、両者の間には析出物相の明確な相異が認められた。すなわち試料 CN23 の鑄造材より抽出した残渣には立方晶の  $\delta$  相と六方晶の  $\delta'$  窒化物相がまた熱処理試片より抽出した残渣には  $\delta'$  窒化物相のみが認められた。BRAUER<sup>6)</sup> は  $\delta$  窒化物相が 1230°C 以上においてのみ安定であることを認めているがこのことを参考にするとこの試料の鑄造材において認められた  $\delta$  相は試料の凝固、冷却過程において 1230°C 以上の温度で析出したものであり、この相が 800°C あるいは 1200°C の熱処理

試片で消失するのは熱処理過程において、これらの温度範囲で安定な  $\delta'$  相に変態することによるものと推察される。一方この試料の C 含有量 (≒0.01%) を考慮するならば上述の  $\delta$  相は鋼塊の冷却過程において比較的低温で析出した炭窒化物相とも考えられるが、その炭素含有量は極めて小である (格子定数を BRAUER ら<sup>5)</sup> の結果と比較すると Nb C<sub>0.06</sub>Nb<sub>0.76</sub> 程度と考えられる) と推察される。

Fe-Nb-N 系の試料 N7 および N8 について各種の熱処理を行なつた試片の場合はいずれも六方晶の  $\delta'$  窒化物相と  $\epsilon$  窒化物相が認められるが、 $\delta'$  相と  $\epsilon$  相の回折線の強度比は平衡熱処理温度および試料中の N/Nb 比によつて変化する。すなわち同一試料においては熱処理温度が高いほど  $\delta'$  窒化物相の回折線は弱くなり、このことから高温では  $\delta'$  窒化物は不安定であるものと推定される。また試料の化学組成との関係は Fig. 1 に図示したごとくであり N/Nb 比の大なるものほど  $\epsilon$  窒化物相の回折強度は  $\delta'$  窒化物相のそれに比して大になる。Fig. 1 の相対強度の比は  $\delta'$ ,  $\epsilon$  相ともに比較的近い回折角を示す (101) 面の回折線につき、いずれか強い方の強度を 100 として決定したもので、各試料を 1000°C

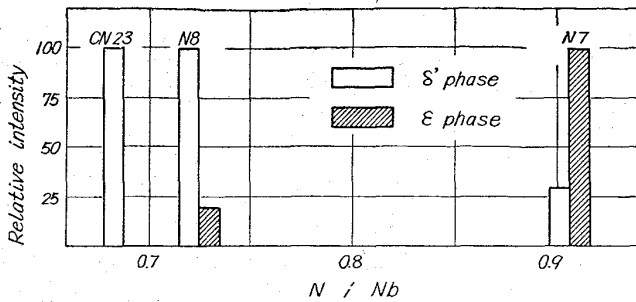


Fig. 1. Relation between relative intensity of  $\delta'$  &  $\epsilon$  phase and the mole ratio of total nitrogen to total niobium.

Table 4. Analysis of insoluble and soluble niobium. (Sample No. CN32 total Nb 0.185%)

Treating time (hr)	Insol. Nb%	Sol. Nb%	Insol. Nb% + Sol. Nb%
2	0.095	0.086	0.181
3	0.095	0.094	0.189
4	0.083	0.106	0.189
5	0.081	0.101	0.182
6	0.074	0.109	0.181
7	0.065	0.117	0.182
Mean value			0.184

に保持水冷した試片より抽出した残渣について比較したものである。

### 3. 析出物の定量的抽出分離法

HCl による抽出分離法を検討するために、まず Fe-Nb-C-N 系の試料 CN32 の鍛造材について、その旋削片を適量精秤し試料 1g につき 40 ml の 6N-HCl を加え 57°C の恒温浴槽中にていろいろの時間処理して HCl 可溶性および不溶性 Nb を分析した。その結果を Table 4 に示した。57°C 6N-HCl によれば地鉄溶解に要する時間は約 2 hr で、地鉄溶解後の処理時間が長くなるほど不溶性 Nb は減少し、可溶性 Nb は逆に増加する。なおこの場合可溶性 Nb は不溶性 Nb を沝過綿により沝別、洗滌し、沝液および洗液を合して JIS 法に準じて分析した。不溶性 Nb は沝過綿上の残渣を沝過綿とともに灼熱灰化後ピロ硫酸カリ溶融を行ない、蓆酸アンモン溶液にて浸出し、ピロガロールにて発色定量した。不溶性 Nb のこのような分析法は HCl 不溶性残渣中に Nb 分析を妨害する元素が含まれる場合には十分正確な値を与えない恐れがあるが、Table 4 に示したごとく不溶性 Nb と可溶性 Nb の和がほぼ一定で、別に JIS 法によつて分析した全 Nb 値 (0.185%) とよく一致していることから、上述の方法で十分正確な不溶性 Nb の分析値が得られるものと推定した。

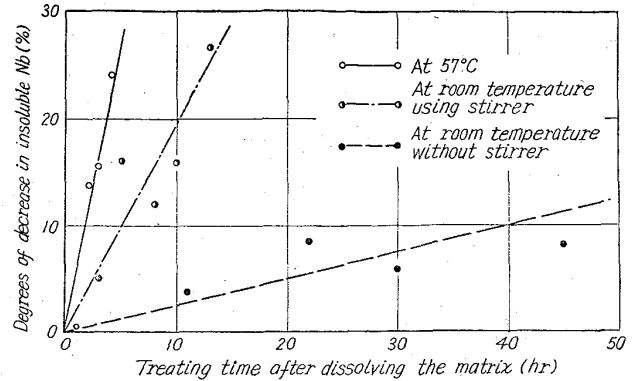


Fig. 2. Decrease in insoluble niobium in 6N hydrochloric acid at various conditions. (Sample No. CN32)

Table 4 から鋼中の析出物は温 HCl 処理によつてはかなり溶解するので、析出物の定量的抽出法として温 HCl 処理を採用することは不適当であると考えられる。そこでさらに常温 HCl による抽出法を同様の方法によつて検討し、前述の温 HCl による結果と比較した。常温 (10~20°C) 6N-HCl により旋削片を処理すれば、地鉄溶解に要する時間はスターラーにより回転した場合には 20~25 hr、放置した場合には 70~80 hr であつた。地鉄溶解後の処理時間と、不溶性 Nb 減少率との関係は、Fig. 2 に示すごとくであり、常温 HCl による放置処理の場合には他の場合に比較して不溶性 Nb 減少率がいちぢるしく小である。この場合不溶性 Nb 減少率は地鉄溶解直後の不溶性 Nb を  $x_0\%$ 、地鉄溶解時より  $t$  時間後における不溶性 Nb を  $x_t\%$  とすれば  $(x_0 - x_t) \times 100 / x_0\%$  で表わされるもので、地鉄溶解直後における不溶性 Nb 量を基準値としているが、この基準値は常温における放置処理の場合が他の場合よりも大であつた。なお不溶性 Nb の減少率は抽出処理条件が同じでも試料によりいくぶん異なるが Fe-Nb-C ならびに Fe-Nb-N 系試料の場合はいずれも上述の Fe-Nb-C-N 系試料の場合よりも小であり、また同じ試料については鍛造材よりの旋削片を用いた場合よりは熱処理材よりの旋削片を用いた場合の方が小であつた。

以上の検討結果により鋼中に析出した Nb 炭化物、窒化物および炭窒化物は旋削試片 1g に対し、40 ml の常温 6N-HCl を加えて放置処理を行ない、地鉄溶解後直ちに残渣を分離すれば十分定量的に抽出分離しうるものと考えられた。

各試料の平衡熱処理を行なつた試片について上記の抽出分離法を適用して平衡熱処理温度と、不溶性 Nb との関係を探り、その結果を Fig. 3 に図示した。この場合不溶性 Nb は明らかに C あるいは N と結合し、炭化物、

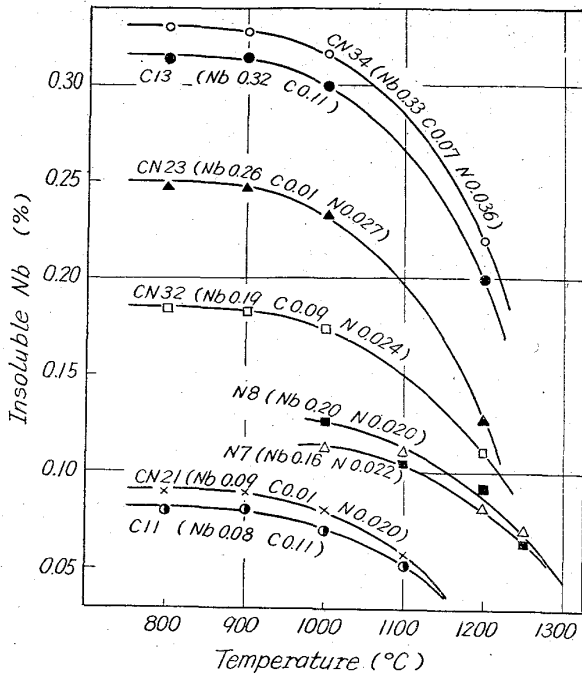


Fig. 3. Effect of quenching temperature on insoluble niobium in each sample.

窒化物あるいは炭化物相として析出しているものでありその量的変化によつて鋼中におけるこれらの析出物の挙動を知ることができる。すなわち Nb 炭化物、窒化物および炭窒化物相は主としてオーステナイト温度範囲において析出し、900°C 内外でその析出はほとんど完了するが、鋼中におけるこれらの化合物はいずれもかなり安定であり、Nb ならびに C または N 含有量が比較的高い試料では 1300°C に加熱しても完全には溶解しないものと推定される。なおこのような析出物相の熱処理による変化は前述の光学顕微鏡ならびに電子顕微鏡による観察結果とも良好な一致を示している。

## V. 結 言

1. 高純度 Fe-Nb-C, Fe-Nb-N および Fe-Nb-C-N 系合金を溶製し、鑄造材および 800~1250°C の各種の温度に長時間保持水冷して平衡熱処理を行なった試片につき、その組織ならびに析出物の形状を光学顕微鏡および電子顕微鏡によつて観察した。

2. それぞれの試料について、各種の試片より HCl により抽出した残渣の X 線回折を行ない、立方晶  $\delta$  Nb 炭化物、炭窒化物、窒化物ならびに六方晶の  $\delta'$  および  $\epsilon$  窒化物相を同定し、これらの格子定数を求め従来の報告と比較した。

3. HCl によるこれらの析出物の定量的抽出分離法を検討した結果、旋削片を常温 6N-HCl で放置処理して、地鉄溶解後直ちに不溶性残渣を分離すればほぼ定量的に析出物を抽出しうることを認めた。

4. 常温 6N-HCl による析出物の抽出分離法を用いて、各試料中における不溶性 Nb の平衡熱処理温度による変化を求め、Nb 炭化物、窒化物ならびに炭窒化物相は主としてオーステナイト温度範囲において析出し、900°C 内外においてその析出がほとんど完了すると推定した。

本研究は文部省科学試験研究費の援助を受けて実施した。ここに深甚の謝意を表す。また試料の分析に御協力頂いた尼崎製鉄株式会社中央研究所、制限視野電子線回折写真撮影をお引受け下さされた大同製鋼株式会社研究所の方々に謝意を表する次第である。

## 文 献

- 1) E. E. FLETCHER & A. R. ELSEA: Iron Age, 185 (1960) 8, p. 72~73
- 2) C. A. BEISER: Amer. Soc. Metals, Preprint 138 (1959), p. 1~24
- 3) W. B. MOREISON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201 (1963) Apr., p. 317~325
- 4) G. BRAUER & R. LESSER: Z. Metallkunde, 50 (1959) 1, p. 8~10
- 5) G. BRAUER & R. LESSER: Z. Metallkunde, 50 (1959) 8, p. 467~492
- 6) G. BRAUER: J. Less-Common Metals, 2 (1960), p. 131~137
- 7) E. K. STORMS & N. H. KRİKORIAN: J. Physical Chemistry, 63 (1959) Oct., p. 1747~1749
- 8) E. K. STORMS & N. H. KRİKORIAN: J. Physical Chemistry, 64 (1960) Oct., p. 1471~1477