

## 薄鋼板に発生したバンド状領域に存在する

## アルミニウム・モノオキシカーバイド\*

沢谷 精\*\*・坂 田 茂 雄\*\*

Aluminum Mono-oxy Carbide Existed in the Band Like  
Region of Slightly Pressed Sheet Steel

Tadashi SAWATANI and Shigeo SAKATA

## Synopsis:

The inclusions which exist in the band like region of slightly pressed sheet steel were identified by examination of a carbon-extraction replica with both an electron microscope and an electron probe micro-analyzer. The results firstly identified Aluminum mono-oxy carbide  $\text{Al}_2\text{OC}$  in the band like region. The fine crystals of  $\text{Al}_2\text{OC}$  were dispersed all over in that region where is dotted with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

(Received 27 Nov. 1967)

## 1. 緒 言

薄鋼板（リムド鋼）に軽度のプレス加工を行なったとき、圧延方向にそつて、線状の微小凹み（または凸）疵が発生する場合がある。この板を Fig. 1 に示すように切断し、光学顕微鏡観察すると、板厚のほぼ中心部に介在物が点線状に存在しており、この個所を腐食してみると、アルミナ系介在物と粒状セメントライトと思われる集合が、バンド状を呈していることがわかる。線状の表面疵は、このバンド状集合物と関係があると思われる。

われわれは EPMA および電子顕微鏡を用いて、このバンド状集合物の分析を行なったので報告する。

## 2. 実験および結果

## 2.1 電子顕微鏡観察

試料を 5%ピクラルで 20sec 腐食後、レプリカ法で電子顕微鏡観察した結果を Photo. 1 に示す。これからバンド状領域は約  $10\mu$  の幅を有し、その両端は粒界で

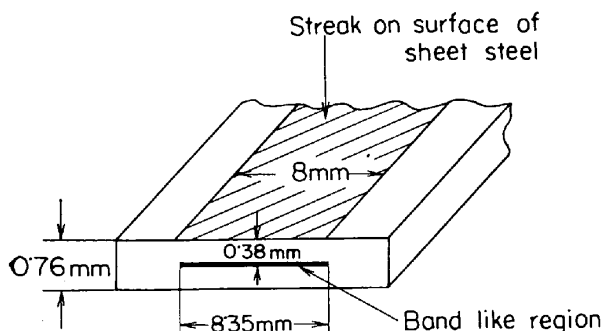


Fig. 1. The band like region in the middle of slightly pressed sheet steel.

わけられていることがわかる。つぎに、5%ピクラル 5min で腐食後、レプリカ抽出したバンド状集合物の電子顕微鏡観察の結果を Photo. 2 に示す。これから、バンド状領域には、 $1\mu$  程度の大きな介在物が点在する間に、バンド状領域全域にわたつて、微細な介在物が分散していることがわかる。

## 2.2 EPMA による検討

バンド状領域に存在する大きな介在物の定性分析と 2 次元的分布状態を反射電子像と特性 X 線像を用いて検討した。特性 X 線は、Mg, Al, Ca, P, S および  $\text{MnK}_\alpha$  線を用いた。その結果、Photo. 3 に示すようにアルミナ

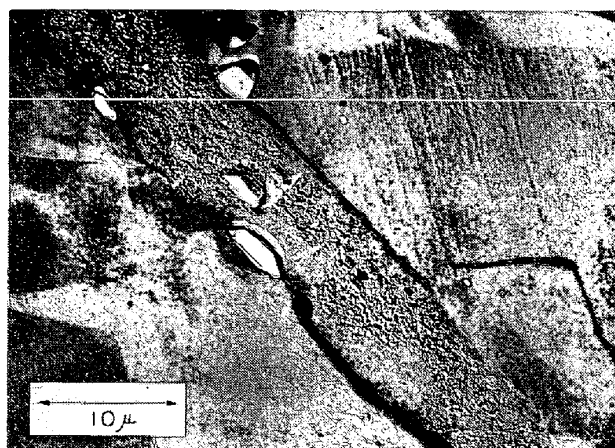


Photo. 1. The Band like region in slightly pressed sheet steel. (extraction replica)  
 $\times 3,000$  (1/2)

\* 昭和42年11月27日受付

\*\* 八幡製鉄(株)東京研究所

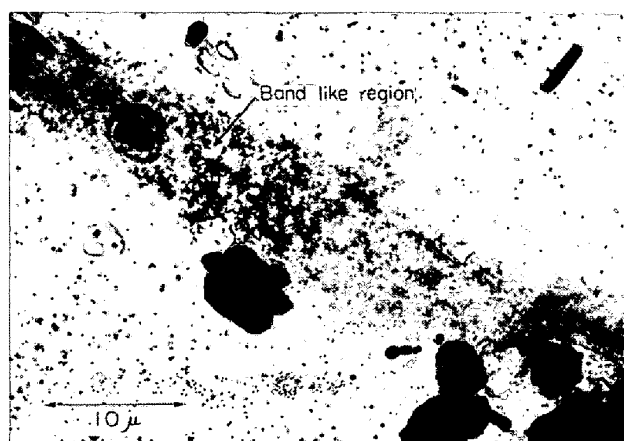


Photo. 2. The fine inclusions extracted from the band like region. (extraction replica)  $\times 3,000$  (1/2)

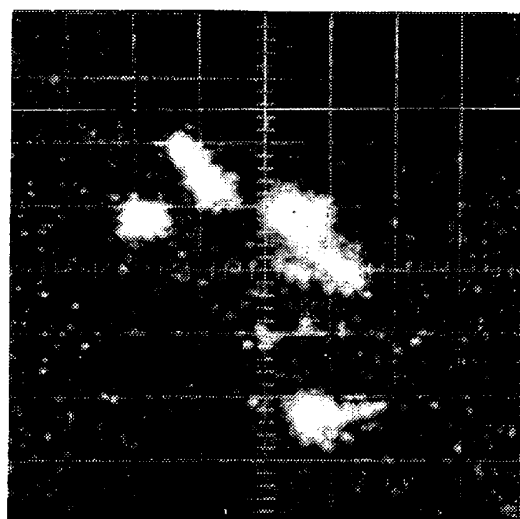


Photo. 3. X-ray image of Al  $K\alpha$  line due to  $Al_2O_3$  inclusion in the band like region.

系介在物が存在しており、硫化物は存在していないことがわかった。光学顕微鏡観察から、バンド状領域にはアルミナ系介在物の他にセメントの存在が予想されるが、この方法では検討できない。

バンド状領域に分散している微細な介在物の定性分析を行なった。加速電圧 30kV, 試料電流  $0.026 \mu A$ ,  $4'$  ADP と  $4'$  LiF 分光結晶で,  $1.00 \sim 9.70 \text{ \AA}$  の特性X線を測定した。これは原子番号 12 の Mg から 30 の Zn までの元素の定性分析を行なうことに相当する。照射電子線径を  $1 \mu$  から  $10 \mu$  まで広げてゆくと, Fe 以外にわずかの Al が検出された (Fig. 3 参照)。

ここで, 電子線径を  $1 \mu$  にしほり, アルミナ系介在物に電子線を照射すると, 介在物の大きさにほぼ比例してX線強度は変化し,  $2 \mu$  径程度の介在物からも Al の特

性線が検出できることを確認した。いま, 介在物径を  $2 \mu$  の球と仮定すると,  $Al_2O_3$  の密度  $d$  は 4, Al の含有量  $C_{Al}$  は 53% であるから,  $(4\pi/3) \cdot r^3 \cdot d \cdot C_{Al} = 9 \cdot 10^{-12} \text{ g}$  の Al が存在すれば検出可能であることがわかる。したがって,  $C_{Al}$  によるが,  $10 \mu$  の電子線を照射するとき, 微細な介在物が  $200 \text{ \AA}$  程度の厚みで存在すれば検出可能である。抽出レプリカ法で, この程度の厚みの介在物を取り出すことは, 可能であるし, 地鉄の影響を除き連続X線強度の減少によるバックグラウンドの低下が

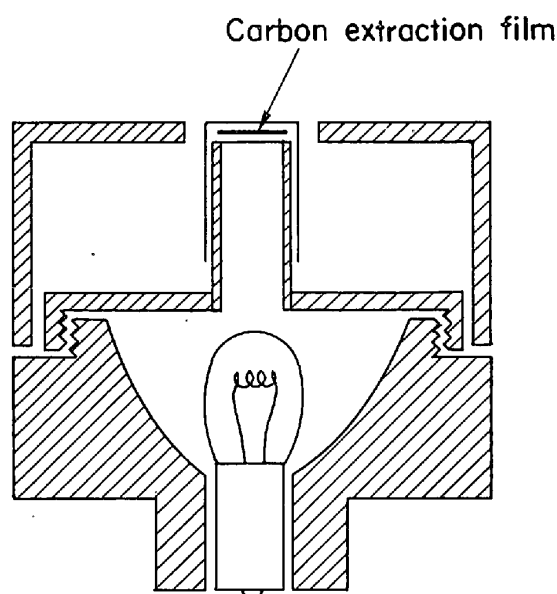


Fig. 2. Sample holder.

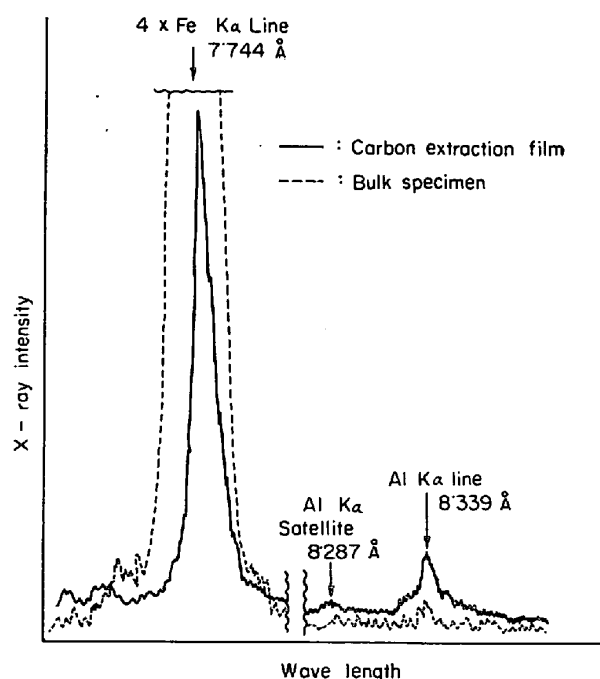


Fig. 3. Comparison of X-ray intensity of Al  $K\alpha$  and  $4 \times Fe$   $K\alpha$  line between carbon-extraction film and bulk specimen.

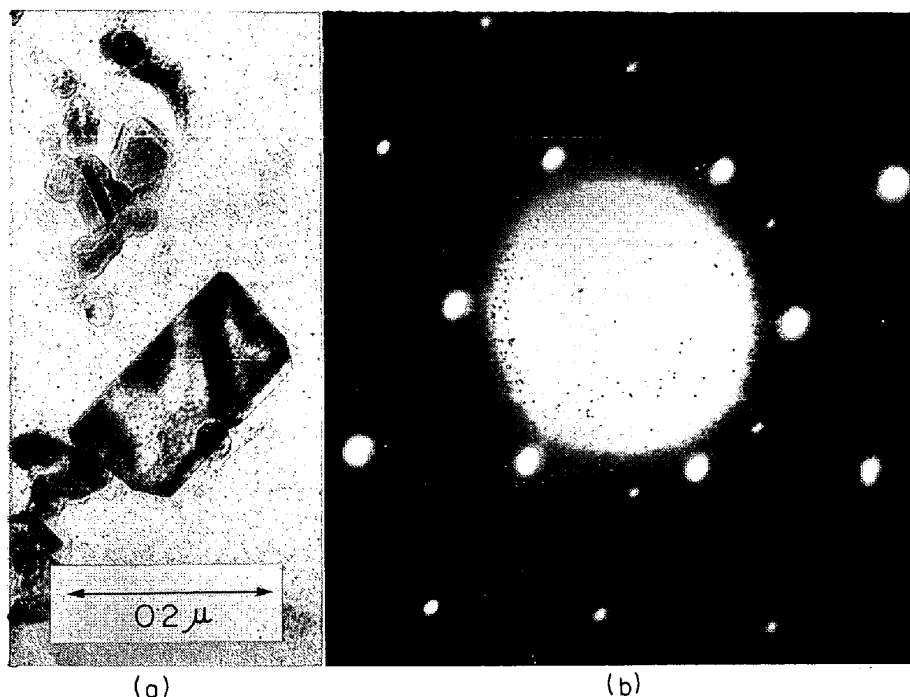


Photo. 4. Plate like crystal of fine inclusion in the band like region and its diffraction pattern (extraction replica).

× 150,000 (5/7)

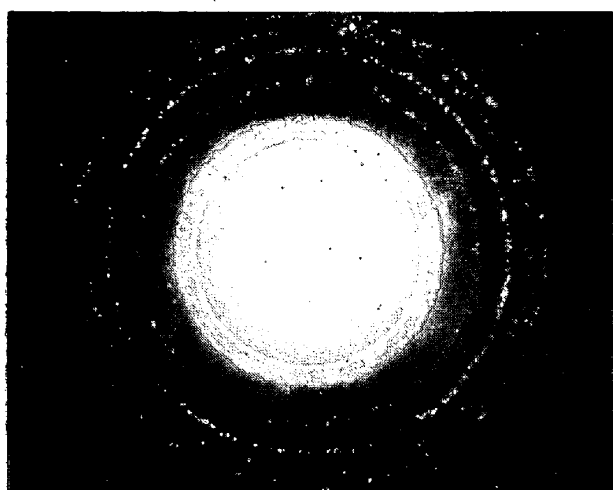


Photo. 5. The debye-scherrer ring due to fine inclusions. (see Table I)

期待されるので、アセチルセロース膜により 10 min 腐食した試料からバンド状集合物を強制はくりした後、カーボン蒸着膜にうつし、Fig. 2 に示す透過光で見ながら電子線を照射できる特殊な試料ホルダーにのせて EPMA 測定を行なった。Fig. 3 に示すように微細な介在物中には Al が含まれていることが認められる。

### 2.3 電子線回折結果

Photo. 2 に示した、バンド状領域の微細な介在物は、倍率をあげて電子顕微鏡観察すると、Photo. 4 a に示すような  $0.1\mu$  程度の板状結晶であることがわかる。Photo. 4, b に単結晶の N 図形を一緒に示してある。また、Photo. 5 に、これらの微細な介在物から得られたデバイ・シェラー・リングを示す。これは HANAWALT の方法

で予想される化合物を ASTM カードからぬきだし、その中から EPMA の結果から考えられたアルミニウムの化合物を取り出すことにより、Table 1 に示すように Aluminum mono-oxy carbide  $\text{Al}_2\text{OC}$  (あるいは  $1/3$

Table 1. Interplanar spacings of  $\text{Al}_2\text{CO}$ .

| Photo. 7<br>$d\text{\AA}$ | ASTM card     |         |     |
|---------------------------|---------------|---------|-----|
|                           | $d\text{\AA}$ | $I/I_1$ | hkl |
| 2.75                      | 2.75          | 100     | 100 |
| 2.57                      | 2.54          | 30      | 002 |
| 2.41                      | 2.42          | 40      | 101 |
| 1.85                      | 1.87          | 40      | 102 |
| 1.57                      | 1.58          | 80      | 110 |
| 1.44                      | 1.45          | 10      | 103 |
| —                         | 1.38          | 20      | 200 |
| 1.34                      | 1.35          | 30      | 112 |
| —                         | 1.33          | 20      | 201 |
| —                         | 1.21          | 10      | 202 |

Table 2. Interplanar spacings of  $\text{Fe}_3\text{C}$  and  $\text{FeC}$ 

| Photo. 8<br>$d\text{\AA}$ | ASTM card     |         |          |                   |
|---------------------------|---------------|---------|----------|-------------------|
|                           | $d\text{\AA}$ | $I/I_1$ | hkl      | note              |
| 3.40                      | 3.37          | 100     |          | FeC               |
| 2.45                      | 2.50          | 20      |          | //                |
| 2.34                      | 2.38          | 65      | 112, 021 | Fe <sub>3</sub> C |
| 2.27                      | 2.26          | 25      | 200      | //                |
| 2.16                      | 2.10          | 60      | 121      | //                |
| 2.06                      | 2.06          | 70      | 210      | //                |
| 2.02                      | 2.02          | 60      | 022      | //                |
| —                         | 2.01          | 100     | 103      | //                |
| —                         | 1.97          | 55      | 211      | //                |
| —                         | 1.85          | 40      | 122      | //                |

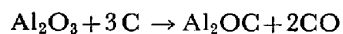
$\text{Al}_4\text{C}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) であると同定された。

つぎに、バンド状領域にある  $1\mu$  程度の大きな介在物でアルミナ系介在物でないものの電子線回折を行なつたところ、Photo. 6 に示すような不完全なデバイ・シェラー・リングが得られた。これは Table 2 に示すようにセメンタイトであると考えられる。

### 3. 結 論

軽度にプレス加工した薄鋼板に生じたバンド状領域を E PMA および電子顕微鏡で検討した結果、バンド状領域にはアルミナ系介在物とセメンタイトとが点在している間に、バンド状領域全域にわた

つて、 $0.1\mu$  程度の微細な Aluminum mono-oxy carbide  $\text{Al}_2\text{OC}$  の結晶が分散していることが明らかとなった。なお、 $\text{Al}_2\text{OC}$  は L. M. FOSTER, G. LONG と M. S. HUNTER<sup>1)</sup>、および J. H. COX と L. M. PIDGON<sup>2)</sup>らによつて詳しく研究されている。前者は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_4\text{C}_3$  系の状態図、また後者は Al-O-C 系の固相反応を研究して、 $1500^\circ\text{C}$  付近で



なる反応で  $\text{Al}_2\text{OC}$  が生ずることを明らかにした。しかし、鋼中において、どのような反応で生ずるかは明らかではない。

本研究において、E PMA により Al 化合物の存在が

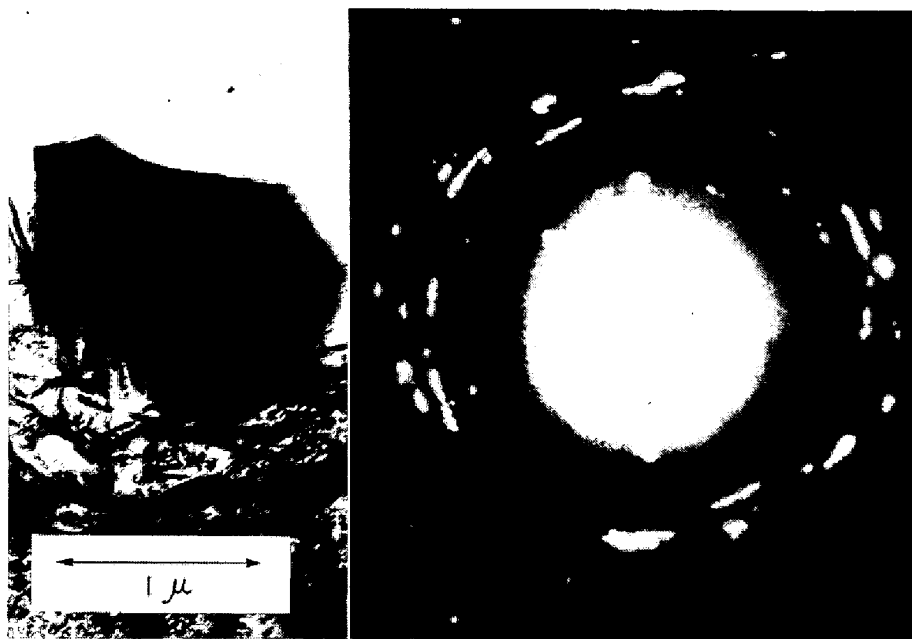


Photo. 6. Large inclusion estimated at  $\text{Fe}_3\text{C}$  and its diffraction pattern. (extraction replica)  $\times 30,000$  (5/7) (see Table 2)

予想されたため、電子線回折による化合物の同定が容易となり、鋼中に Al が  $\text{Al}_2\text{OC}$  の形で存在していることを始めて明らかにすることができた。

最後に、本研究において数々の指導と援助をしていただいた当社技術研究所清水峯男室長、および E PMA 測定を下さつた当所分析化学研究室・室田昭治君に深く感謝します。

### 文 献

- 1) L. M. FOSTER, G. LONG and M. S. HUNTER: J. Am. Ceram. Soc., 39 (1956), p. 8
- 2) J. H. COX and L. M. PIDGON: Canadian J. Chem., 41 (1963), p. 671