原子間力顕微鏡による鋳鉄中の球状黒鉛の 微細組織観察[†]

小竹 茂夫 鈴木 泰之 妹尾 允史

三重大学工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 9 (1999), pp. 1175-1180

Observation of Microstructure of Nodular Graphite in Ductile Iron by Atomic Force Microscopy[†]

Shigeo Kotake, Yasuyuki Suzuki and Masafumi Senoo

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu 514-8507

Atomic force microscopy (AFM) was applied to investigate the characteristics of surface topography and the microstructure of nodular graphite (NG) in ductile iron. Surface topography was measured at different intersection planes in NG. Differences between the central profile and the surrounding profile were caused by the cleavage of graphite under radial orientation of NG.

Lateral force images and *in situ* scratching measurements showed the existence of fine spheroidal platelets. Crystal orientation of nodular graphite was understood from the arrays of spheroidal platelets. Brachyaxes of spheroidal platelets were oriented in the radial direction to form a fan-shaped structure in NG. Some platelets, however, showed anomalous orientations.

(Received October 26, 1998; In Final Form July 12, 1999)

Keywords: atomic force microscopy, nodular graphite, crystal orientation, topographic image, lateral force image, spheroidal platelet

I. 緒 言

鋳鉄中の球状黒鉛の表面形態は、内部組織と密接に関係しており、ミクロな組織における表面形態の定量化は、球状化機構の解明等、球状黒鉛鋳鉄の組織評価にとって重要である。光学顕微鏡像⁽¹⁾、走査型電子顕微鏡(SEM)像⁽²⁾等のコントラストは、表面形態に依存する一方、結晶異方性の高い材料の場合、結晶方位によって物性が変化するため⁽³⁾、これらの分析手段による表面形態の定量的評価は難しかった。そのため、従来、球状黒鉛の組織が、表面形態にどのような影響を与えるかについての定量的解析を行うことが難しかった。また、これらの観測手段はnmオーダーの分解能が得られにくいことから、黒鉛組織の晶出過程を考察する上で重要な微細組織を評価することが難しかった。

近年開発された走査型プローブ顕微鏡は、電磁波や電子による観察法とは異なり、探針のもつ物理的・機械的・化学的特性による像観察を可能にする。その一手法である原子間力顕微鏡(AFM)は、カンチレバーを走査することにより、試料とカンチレバー間の力をパラメーターとして、試料表面の

凹凸を表す Topographic 像(Topo 像)や、カンチレバーにかかる垂直および水平方向の力をそれぞれ表す、垂直力像、水平力像を得ることができる⁽⁴⁾。

Topo 像は、3 次元の表面凹凸を nm オーダーで定量化するもので、現在存在する最も精密な粗さ計のひとつであり、基本的に材料のもつ物性によらない。一方、水平力像は、空間的な摩擦係数の変化やミクロな形態に関するコントラストを与える。黒鉛等、異方性の高い材料は、その摩擦係数や表面形態が、結晶方位に大きく依存するため、これらの像は、ミクロな領域での配向組織を示唆する可能性があり、複雑な配向性を示す球状黒鉛粒の組織を議論する上で重要な解析手段となりうる。さらに AFM は、カンチレバーを走査させることにより、表面組織を引っかきによる加工を加えながらの“その場観察”を行うことができ、それによる表面変化を議論することができる。このように AFM 観察により、従来の組織観察とは異なった材料評価が可能となり、球状黒鉛組織の解析に新たな視点を与える。

本研究では、球状黒鉛の球の中心から断面までの距離(断面-中心距離)の異なる試料面について AFM 観察を行い、Topo 像および水平力像の変化から、特異な配向組織が球状黒鉛の表面形態に与える影響および球状黒鉛を構成する nm オーダーの微細組織について考察した。

[†] 1995年4月5日日本金属学会春期大会において発表

II. 実験方法

Fe-3.1 mass%C-1.6 mass%Si 組成の母合金を高周波溶解炉にて溶解の後、1.5 mass%の球状化剤および0.3 mass%の接種剤を添加した。この溶湯を1573 Kにて60 s保持後、内径 $\phi 7$ mmの不透明石英ガラス管に鑄造し、砂型中で冷却し $\phi 7$ mm $\times$ 40 mmの球状黒鉛鑄鉄の試料を作製した。この試料の中心部分を切断し、エメリー紙により1000番までの研磨の後、アルミナ砥粒0.05 μ mにてバフ研磨を行った。この際、球状黒鉛の周囲にビッカース圧痕を施し、研磨による圧痕の大きさの変化から、断面-中心距離の定量化を行った。その後、一部の試料に対して、Ar 雰囲気下で10 mA, 300 sのDCスパッタリングによるクリーニング処理(スパッタクリーン)を施した。これらの作業を繰り返すことにより、断面-中心距離を変化させた球状黒鉛の断面試料を作成し、それぞれについてAFM観察を行った。AFM観察には、日本電子製JAFM-4200Aを用い、Olympus社製Si₃N₄のカンチレバー(OMCL-TR400PS-2)により、コンタクトモードで観察を行った。試料-カンチレバー間の垂直抗力は、約 3×10^{-9} N、走査速度は0.67~3.3 μ m/sとした。

III. 実験結果

1. 球状黒鉛の断面全体の表面形態

バフ研磨後の球状黒鉛粒の中心付近を通る断面の1次元プロファイルをFig. 1に、またバフ研磨後、断面-中心距離が7 μ mの切断面における1次元プロファイルをFig. 2に示す。それぞれの断面の中央部に円形で平滑な領域(中央部)が、またその周囲に50~100 nm程度の深い窪みおよび半径方向に正の傾きを持つ傾斜面(周辺部)が観察された。中央部は約1~数 μ mの半径を持ち、断面-中心距離が大きくなるほど、より半径の大きな中央部の領域が観察された。また周辺部の領域は、断面-中心距離の増加にともなって減少した。この傾向は、従来の光学顕微鏡⁽⁵⁾やSEMによる観察結果に等しい。

中央部断面の傾きは小さく、全体に平坦な組織を示す。一方、周辺部の傾斜面は、中心近くで3°~5°程度の傾きを持ち、半径方向にいくに従って次第に傾きが小さくなった。スパッタクリーン後の球状黒鉛の表面プロファイルも同様の傾向を示した。

2. 球状黒鉛中心部のAFM像

Fig. 3(a)に、バフ研磨直後の、Fig. 3(b)に、スパッタクリーン直後の球状黒鉛中央部のTopo像を示す。バフ研磨後の球状黒鉛の中央部の組織は階段状であり、100~200 nm間隔で平行に走る板状組織が観察された。一方、スパッタクリーン後の中央部には、直径約100 nm、高さ10 nmの円形の微細組織が観察された。一方、研磨およびスパッタクリー

Fig. 1 Profile of nodular graphite near the center of sphere.

Fig. 2 Profile of nodular graphite whose intersection distance is 7 μ m from the center of sphere.

Fig. 3 Topographic images at the central region of nodular graphite whose intersection is near the center of sphere: (a) polished, (b) after sputter-cleaning.

Fig. 4 (a) Topographic image and (b) lateral force image of nodular graphite at the surrounding region whose intersection is near the center of sphere after sputter-cleaning.

ン後の平均高さからの標準偏差(σ_{RMS})は、それぞれ 10 nm, 15 nm 程度であり、表面処理によって表面粗さは、あまり変化しなかった。これらの観察結果から、中央部の表面形態は、表面処理に大きく依存し、研磨直後に観察された板状組織は、スパッタクリーン後の円形の微細粒組織と同じものであることが分かる。これらの表面形態の変化は、研磨とスパッタクリーンそれぞれの表面に与える影響の違いからくると考えられる。劈開等の大きなせん断力を与えないスパッタクリーン下での表面は、球状黒鉛を構成する結晶粒界面の本来の形状を与えるものと考えられる。

3. 球状黒鉛周辺部の AFM 像

Fig. 4(a), (b)に、スパッタクリーン後の球状黒鉛周辺部の Topo 像および水平力像を示す。この領域全面に、100 nm の長軸と 30 nm の短軸を持つ回転楕円体形の微細粒が観察された。これは、スパッタクリーン後の中央部に観察された微細粒と同じものと考えられる。以後、この球状黒鉛を構成する微細粒を楕円形微細粒と呼ぶ。スパッタクリーンを施した周辺部の σ_{RMS} は、10 nm 程度であり、中央部のそれと

ほぼ変わらないのに対し、研磨後の球状黒鉛周辺部には、楕円形微細粒の組織の他に、数百 nm の凹凸が観察され、 σ_{RMS} は 50 nm 以上の値を示した。これらの凹凸は研磨下での黒鉛試料の劈開によるものと考えられ、周辺部組織においては、表面処理による表面粗さへの影響が大きい事が分かる。研磨直後の組織の凹凸は、各球状黒鉛粒によって個体差が大きく、一般的な形態について議論することができなかった。一般に、球状黒鉛を光学顕微鏡等で観察した場合、中心部に輝点と呼ばれる反射率の高い組織が観察されるが⁽⁶⁾、これは、研磨直後よりも、スパッタクリーン後によく観察される。輝点の出現には表面処理による表面形態の変化が影響しているものと考えられる。

4. AFM の連続走査によるその場観察

Fig. 5(a)に研磨後の試料の中心部の Topo 像を、Fig. 5(b)に、同じ位置における30回スキャン後に観察された Topo 像を示す。両図の比較から、中央部の楕円形微細粒の一部が、カンチレバーによる走査後、消失したことが確認された。これは、研磨により結合が弱くなった楕円形微細粒

Fig. 5 Topographic image of nodular graphite at the central region: (a) polished, (b) after being scratched 30 times by a cantilever.

が、コンタクトモード下のカンチレバーによる引っかきが原因で剥離したものと考えられ、黒鉛組織をなす楕円形微細粒は、独立した結晶粒であることを示すものと考えられる。

IV. 考 察

1. 球状黒鉛の配向組織による表面形態の影響

黒鉛は sp^2 混成軌道の σ 結合からなる 2 次元組織が、 π 結合により c 軸方向に積層した構造からなり、c 面が容易に劈開することが知られている⁽²⁾。このため、研磨後の球状黒鉛の表面組織は、黒鉛の配向組織を反映した劈開面からなると考えられる。一方、偏光顕微鏡⁽²⁾や透過型電子顕微鏡 (TEM)⁽⁷⁾の観察結果から、球状黒鉛は、球の中心から放射状に c 軸配向した複数の扇状組織からなり、またこの扇状組織は、球状黒鉛の中心回りに数度おきの不連続な回転を示すことが知られている⁽⁸⁾。

断面-中心距離の異なる試料断面には、Fig. 6(a), (b)に示すような黒鉛 c 面の劈開面が予想される。断面-中心距離による表面形態の変化との比較から、以下のことが説明される。

(1) 球状黒鉛断面の中央部は、断面に平行な黒鉛の c 面からなり、断面-中心距離に比例して大きな劈開面を形成する。

(2) 中央部の周辺の窪みは、球状黒鉛を構成する扇状組織の境界部の劈開からなる。

(3) 周辺部は、黒鉛 c 面が傾斜して存在するため、c 面の劈開によって、より激しい凹凸が生じやすい。

以上のように研磨による表面の凹凸は、黒鉛組織の劈開により説明することができる。

2. 球状黒鉛の楕円形微細粒と分布組織

AFM は、nm オーダーの分解能をもつことから、扇状組織内部の微細組織の評価に有効と考えられる。スパッタクリ

Fig. 6 Expected cleavage surface of nodular graphite whose intersection is (a) near the center of sphere, (b) far from the center of sphere.

ーン後に AFM により観察される楕円形微細粒は、Miao らの TEM 観察⁽⁷⁾で報告された黒鉛微細粒組織と同一なものと考えられ、楕円形微細粒の短軸方位は黒鉛の c 軸に等しいと考えられる。一方、球状黒鉛の周辺部に観察される楕円形微細粒の水平力像 (Fig. 4(b)) には、長軸方向に縞模様が観察され、これは、積層する黒鉛 c 面による劈開面からなるものと考えられる。よって楕円形微細粒の短軸方向の変化から、黒鉛 c 軸の方位の分布を理解することができる。

周辺部の水平力像 (Fig. 4(b)) から、扇状組織内部の楕円形微細粒の c 軸方位は、半径方向に配向し、それぞれが連なった形で配列している様子が観察される。一方、スパッタクリーン後の中央部 (Fig. 3(b)) には、周辺部と同様な楕円形微細粒が短軸を断面の法線方向にそろえた状態で観察される。次に、隣接する扇状組織の境界部における Topo 像を Fig. 7 に示す。境界近傍において、異なる方位をもつ楕円形微細粒が、連なる形で多く混在する組織が観察される。土倉⁽⁹⁾や Miao ら⁽⁷⁾の SEM や TEM 観察において報告された矢はず模様の組織は、これらの楕円形微細粒の方位の変化によって生じたものと考えられる。

以上の結果から推測される扇状組織における楕円形微細粒

Fig. 7 Topographic image of a fan-shaped structure at the boundary region of nodular graphite.

Fig. 8 Microstructures of fine spheroidal platelets in nodular graphite: (a) inside the fan-shaped structure, (b) at the boundary of the fan-shaped structure.

分布の概略図を Fig. 8(a), (b) に示す。扇状組織内部では、楕円形微細粒の短軸は、扇状組織底面の法線ベクトルに対してほぼ平行に配列し、全体として半径方向に c 軸配向した組織を形成する (Fig. 8(a))。また扇状組織の境界部では、楕円形微細粒の方位はランダムに変化する (Fig. 8(b))。

楕円形微細粒の一つ一つが独立であることから、球状黒鉛の扇状組織は、一部の解説書により述べられているような単結晶⁽²⁾⁽¹⁰⁾ではなく、数十 nm の大きさを持つ楕円形微細粒が緩やかにつながり、全体的に配向した組織からなることが推測される。一方、扇状組織の境界部における楕円形微細粒は、融体から晶出する際に配向性の異なる組織が生じやすいため、内部組織よりも拘束力が弱く、劈開しやすいものと考えられる。

今回観察された扇状組織を構成する楕円形微細粒は、接種によって加えられる Mg, Ce 等のアルカリ、アルカリ土類金属が、黒鉛組織にインターカレーションとして働き、c 面間隔を変化させることにより、それぞれが独立した形で生成したものと考えられる⁽⁷⁾。そのため、扇状組織は、黒鉛 c 面一層一層が広がって成長するというよりは、粒子毎に、全体に配向した形で成長する。しかしながら、球状黒鉛が、球形

組織を有する理由として、明確な証拠が得られたわけではない。また、今回観察された楕円形微細粒が球状黒鉛に特異な組織であるかについては明らかではなく、他の黒鉛組織の解析を待つ必要がある。

3. AFM による組織評価の特徴

今回の AFM による観察結果から、球状黒鉛がよりミクロな楕円微細粒からなる多結晶組織であることが明らかになった。これらの結果は、より分解能の低い光学顕微鏡像や SEM 像からは得ることはできず、黒鉛が極めて異方性が強く、大気中でも変化しない性質を示すために実現した特殊な例であるといえる。

一方、SEM や光学顕微鏡における電子や光の c 面における反射率は、a-b 面と比較して約 2 倍の値を示すことから⁽⁶⁾、得られる像のコントラストは、主として表面の凹凸よりも結晶配向に依存する。反対に、AFM の結果から得られた表面の凹凸は、これらの影響を受けず、純粋に結晶組織による表面凹凸の変化について議論することができる。

近年、TEM 等の観察により、鋳鉄中の黒鉛組織のミクロな組織の評価がなされているが、試料の調整は容易ではない。一方、AFM による組織観察は、簡便であると同時に、同じ程度の分解能が得られることから、ミクロな組織解析を補完する上で、有用な測定手段となることが期待される。

V. 結 言

AFM により鋳鉄中の球状黒鉛の組織観察を行い、中央部および周辺部の表面形態やこれを構成する楕円形微細粒の分布について考察を行った。Topo 像や水平力像、引っかきながらの“その場観察”など、AFM 特有の手法を組織解析に応用し、解析を行った。この結果、得られた結論の概略を以下に示す。

(1) 劈開によって生じる球状黒鉛の断面は、その特徴ある配向組織から、平滑で水平な中央部および半径方向への正の傾きを示す周辺部の二つの領域に分類される。中央部および周辺部の表面形態は、球状黒鉛をなす黒鉛の配向組織の劈開によって説明される。

(2) 球状黒鉛は、数十 nm の大きさを持つ回転楕円体形の黒鉛微細粒 (楕円形微細粒) からなり、この短軸は黒鉛の c 軸に一致する。球状黒鉛は、楕円形微細粒の短軸が球状黒鉛の半径方向に配向してできた扇状組織によって構成される。

(3) 研磨後の試料の中央部には、劈開による板状組織が、またスパッタリング後には、楕円形微細粒の粒界からなる表面組織が観察された。

(4) 扇状組織の境界には、ランダムな配向を示す楕円形微細粒の組織が観察され、光学顕微鏡等で見られる“矢はず”組織の原因と考えられた。

文 献

- (1) S. Kotake, Y. Suzuki, M. Senoo, Y. Yamada and T. Nishio: J. F. S., **70**(1998), 716-721.
- (2) Japan Institute of Metals Foundry Division: *Kyuujoyou Kokuenn Cyuutetsu no Riron to Jissai*, Maruzen, Tokyo, (1966), pp. 108-117.
- (3) B. Francis: Met. Trans., **10A**(1979), 21-31.
- (4) O. Marti and J. Colchero: *Force in Scanning Probe Methods*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994), 15-22.
- (5) M. N. Parthasarathi and B. R. Nijhawan: Foundry Trade J., **95**(1953), 809-819.
- (6) S. Kotake, Y. Suzuki, M. Senoo, T. Nishio and Y. Yamada: J. F. S., **71**(1999), 22-27.
- (7) B. Miao, K. Fang, W. Bian and G. Liu: Acta Metall. Mater., **38**(1990), 2167-2174.
- (8) H. Morrogh and W. J. Williams: J. Iron Steel Inst., **155**(1947), 321-350.
- (9) H. Tokura, T. Kusakawa and T. Okumoto: Electron Microscopy, **4**(1955), 26-34.
- (10) W. C. Johnson and H. B. Smartt: Met. Trans., **8A**(1977), 553-565.