

해외 기술논문 번역 자료

# 나노 스케일 전자선 회절을 이용한 구상흑연주철의 흑연 c축 방향 분포 해석 마스다 히데키 \*

## Graphite C-axis Mapping in Spheroidal Graphite Cast Iron Using Nanoscale Electron Diffraction

Hideki Masuda\*

**Keywords:** spheroidal graphite cast iron, spheroidal graphite, electron diffraction, graphite c-axis direction map

### 1. 시작하며

구상흑연주철은 인성이 뛰어난 구조 재료이며 고강도, 경량화 및 체진 성능과 같은 기계적 특성의 고도화를 기대할 수 있다. 재료 속에 포함되는 구상흑연의 영영 및 흑연과 기지조직의 계면을 비롯해, 앞으로도 기능성 개질의 여지가 있다고 여기어지기 때문이다. 구상흑연주철을 고도로 분석하여 구상흑연주철의 기계적 특성의 발현 인자를 밝히는 것이 요구된다.

구상흑연구조의 평가에 관한 거시적 관찰이나 형상 평가는 여러 차례 실시되었다 [1]. 최근에는 구상흑연의 3차원 형태 분석 [2]도 실시되었다. 그러나 흑연의 결정 구조와 같은 실험적 평가는 구상흑연의 다양한 형성 메커니즘의 결론에 이르기에는 아직 충분하지는 않다. 구상흑연 내부의 구조에 대해서는 기계적 특성의 국소측정기법 [3]에 의한 기계적 특성 분포를 조사한 보고도 있다 [4]. 원자 현미경을 이용한 나노 인덴테이션 (AFM-NI)의 결과에서, 주철 매트릭스 부, 흑연 및 개재물 입자의 나노 비커스 경도는 대부분 200-500HV였다. 이 모두가 벌트 경도와 일치하여 구상흑연 내부의 경도 분포는 균일한 것으로 보였다 [5].

구상 흑연의 구조나 형성 과정을 추찰하기 위해서는 그 과정으로서 흑연 c축 방향과 같은 탄소 구조를 나타내는 정보의 분포를 측정할 필요가 있다. 구상흑연은 수 내지 수십 마이크로미터의 구체이며, 그 내부의 c축 분포를 조사하기 위해 나노 스케일의 평가 방법이 요구되었다. 따라서, 본 연구에서는 투과전자현미경을 이용한 전자선 회절을 나노 스케일 제한 시야 조리개를 조합하여 구상흑연의 c축 방향의 서브 마이크론 스케일 분포를 조사했다. 이 기법을 통해 얻은 결과로부터, 구상

흑연의 c축 방향은 중심 방향으로 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 이 연구에서 사용된 방법을 보다 높은 공간 분해능으로 고도화시킬 수 있다면 구상흑연의 결정 상태 분포가 명확해질 것이다. 그렇게 되면 흑연 입자 형성의 메커니즘 해명에 공헌하는 평가가 가능해질 것으로 예상된다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 시료

Table 1에 표시된 원소 조성을 갖는 시판의 덩타일 봉재를 절단 및 연마하고, 봉재의 단축 방향으로부터 단면 관찰 및 투과전자현미경 (TEM) 관찰을 위한 시료를 준비했다.

#### 2.2 단면 오제 전자 분광에 의한 원소 맵핑

직경 30mm의 봉재를 다이아몬드 휠 톱으로 1~2mm 두께로 슬라이스 한 후, 2mm × 10mm 크기의 단면 관찰 시료로 절단했다. 그림 1(a) 그림 1(a)는 절단면의 광학현미경 이미지를 보여준다.

이 시료는 직경이 20μm 정도인 구상흑연을 포함한다. 주철 단면에 나타나는 구상흑연의 단면 직경은 최대 20μm 정도이며, 이 연구에서는 가능한 한 이 크기의 흑연을 관찰하는 것으로 했다.

다음으로, 그림 1(b)에 나타난 바와 같이, 단면 관찰용 시료의 절단면(붉은색으로 칠한 영역)을 기계 연마 및 Ar 이온빔에 의한 수직 연마 (JEOL IB-09020CP, 8kV)로 평탄화시켰다. 이온빔 연마를 통해 단면 요철은 10nm 이하로 매끄럽게 만들어진다 [6]. 이 때의 시료 크기를 이온 빔보다 작게

\*일본주조공학회지 제 94권 3호 (2022) Page 140-143에 게재된 자료임.

표 1. 이 연구에서 사용된 덕타일 주철의 조성 (wt %). ICP 발광 분석에 따른다.

Alloy	C	Si	Mn	Mg	S	N	P	Ce	Al	Ca	Fe
D4	3.63	2.73	0.46	0.02	0.004	0.003	0.022	0.01	0.01	<0.01	balance

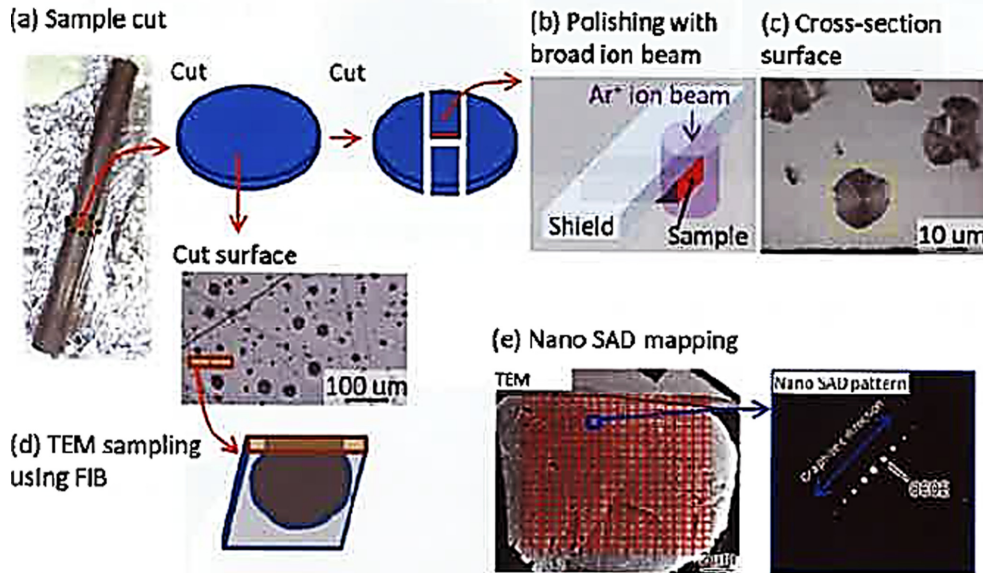


그림 1. 시료의 관찰 전처리와 나노 SAD 매핑의 설명.

만들으로써 재증발에 의한 오염을 줄이고, 표면 분석 계측에 대한 영향을 줄일 수 있다 [7,8]. 그림 1(c)는 이온 연마 후 시료 단면의 편광 현미경 이미지를 나타낸다. 편광현미경에서 이상적인 구상의 흑연을 단면 관찰되었다면, c축 방향의 분포에 맞춰 중심을 향한 원뿔형 모양을 볼 수 있다. 이것은 “제네바 휠 모양의 흑연 패턴”이라고 한다 [9]. 그림 1(c)에서도 이와 비슷한 모양이 나타나 있어 구상흑연의 매끄러운 단면이 노출되어 있음을 알 수 있다. 이러한 단면에 오제 전자 현미경 (ULVAC-PHI, PHI-710, 15kV)을 사용해 구상흑연 부분의 원소 매핑을 실시했다.

### 2.3 STEM-EDS에 의한 원소 매핑

그림 1(d)에 나타나듯이 봉재의 슬라이스 단면으로부터 Ga 집속 이온빔 장치 (FIB, JEOL JIB-4000)를 사용해 구상흑연의 TEM 관찰 용 시료를 제작했다.

그림 1 (d)와 같이, 봉재 단면에 c 보호막을 퇴적시킨 후, 구상흑연 단면을 포함한 TEM 관찰용 시료를 잘라냈다.

이 시료를 STEM-EDS (JEOL JEM-ARM 200F, 60kV / EDS with Dual SDD (2×100mm<sup>2</sup>, 2×0.98sr)를 사용하여 흑연 입자 중심부에서 원소 매핑을 실시했다.

### 2.4 나노 SAD 계측에 의한 흑연 방위 매핑

TEM (JEOL, JEM-ARM200F, 60kV) 관찰 중에, 그림 1

(e)와 같이 흑연 입자 내부에 0.6μm 간격으로 20×20의 격자 형상 관찰 위치를 설정하고, 각 점에서 제한 시야 전자 회절 도형 (SAD)을 얻었다. 제한 시야 조리개에는 직경 100nm 정도의 구멍을 가진 Mo판을 사용했다 [10]. 기록된 회절 도형의 흑연 c축 방향을 매핑했다.

## 3. 결과 및 고찰

단면 및 투과 관찰을 위해 준비된 샘플의 구상흑연의 원소 맵과 흑연 방위 맵을 측정했다.

### 3.1 구형 탄소 내부 구조의 관찰

그림 2와 같이, 단면 관찰을 위해 준비된 시료 표면에 나타나는 직경이 약 20μm 인 구상흑연의 단면에서 Auger 전자 현미경을 사용하여 원소 매핑을 측정하였다.

이 구상흑연의 거의 전역으로부터 탄소가 검출되었다. 이 구상 탄소의 중앙부에는 개재물 입자의 존재가 확인되었고, 주로 N, Si, Al, Mg 등의 원소가 검출되었다. 개재물 입자의 위치에서도 약간의 S와 O이 검출되었지만 그 강도는 약하고 매핑에 이르지 않았다.

그림 3과 같이 TEM 시료 속 직경이 약 10μm 인 구상흑연의 중심부에 포함된 개재물 입자의 STEM-EDS를 사용해 원소 매핑을 측정했다.이 개재물 입자의 형상은 구상이지만 인접된 사

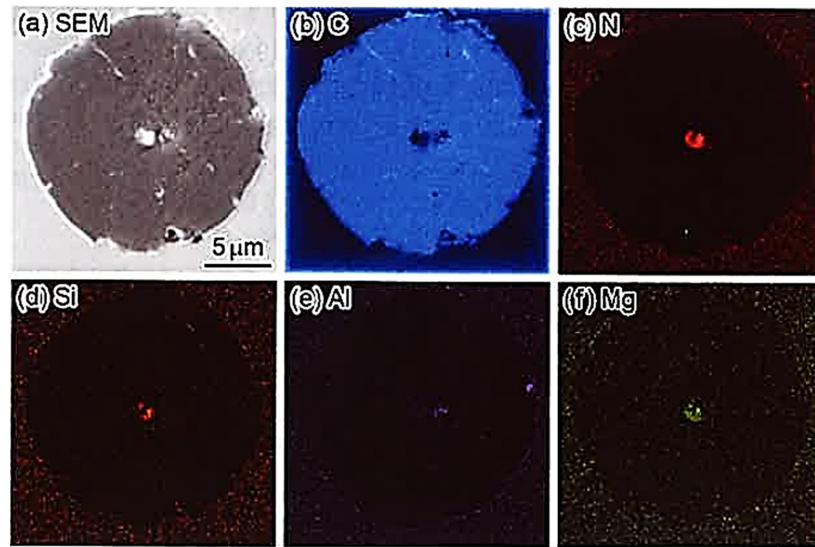


그림 2. 주사형 오제 전자 현미경에 의한 구상흑연 연소 매핑

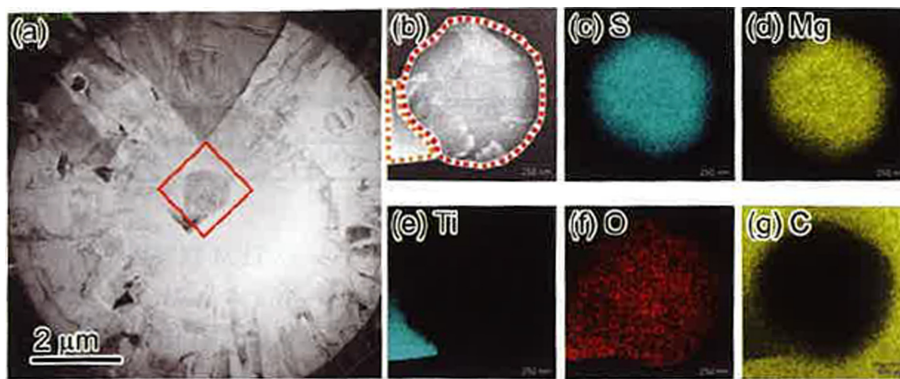


그림 3. STEM-EDS에 의한 구상흑연 속 개재물 입자의 원소 매핑

각 형상의 입자도 확인되었다. 구상 입자는 Mg의 산화물 및 황화물이고 사각형 입자는 Ti의 산화물인 것으로 보인다.

그림 2에서는 구상흑연의 중심부에 금속 질화물이 관찰되었다. 그리고 동일한 봉재를 더 높은 공간 분해능으로 측정했다. 그림 3에서는 구상흑연의 중심부에 금속 산화물과 황화물이 관찰되었다. 이러한 결과로부터, 개재물의 형상은 구상과 사각형의 조합이며, 특히 구상 개재물의 조성은 일관성이 없다는 것을 알 수 있다.

이러한 구상 흑연 중심부의 금속 화합물 입자 관찰은 많은 보고가 있다 [11]. 개재물 입자 단면에서 AFM-NI를 실시한 보고에서는 측정된 나노 비커스 경도는 약 200-500HV였다 [5]. 이는 MgO의 경도 (300HV 정도)와 일치한다. 그리고 이 경도는 주철 매트릭스 부의 경도나 구상흑연 부의 경도 (모두 200HV 정도)와 비교해도 특별히 큰 경도를 나타내는 것은 아니다. 개재물의 유무, 조성 및 기계적 특성에 미치는 영향과 같은 관점을 얻으려면 보다 체계적인 조사가 필요하다.

### 3.2 나노 SAD 맵, 흑연 방위 분포

그림 4(a)와 같은 TEM 시료 속 직경 18um 정도의 구상 흑연 단면에 있어 나노 영역의 전자 회절 도형에 나타나는 흑연 c축 방향을 매핑했다. 그림 4(b)는 그림 4(a)속 빨간색 테두리의 각 영역에 해당하는 c축 방향을 나타낸다. 화살표 방향은 중심 방향 c축 방향을 나타낸다. 그리고 색조는 각도를 나타내며 위쪽 (0°)에서 반 시계 방향으로 변화시켰다. 여기서 흑색은 시료 밖 또는 공극에, 중심의 남색은 개재물 입자에 대응하는 영역을 나타낸다. 이러한 부분에서는 흑연의 회절 도형은 관찰되지 않았다.

c축 방향의 분포는 전체적으로 중심 방향으로 균일하게 분포되어 있다. 이에 상응하는 색상 변화도 부드러운 그라데이션으로 나타난다. 단, 0°와 360°의 경계 부분에서는 약간 불연속적인 c축 방향 변화를 볼 수 있고, c축 방향의 화살표가 마주 보듯이 인접해 있다. 이 부분은 TEM 시료 제조시 개재물 입자의 그림자가 된 영역이기도 하다. 그림 3(b)의 사진 속에

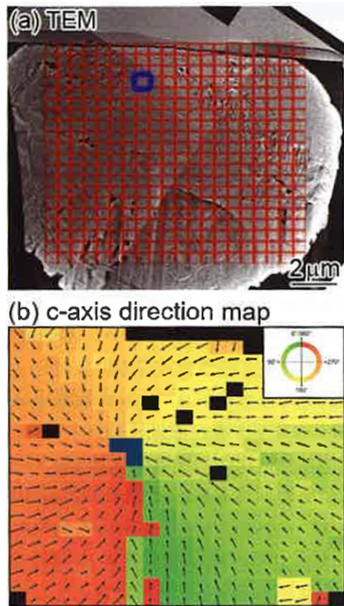


그림 4. 나노 SAD를 사용하여 얻은 흑연 c축 방향 결정 방위 맵

서 위에서 아래로 FIB 가공 시 시료 손상이 영향을 미칠 가능성이 있다는 것에 유의할 필요가 있다. 그림 4와 같이 구상 흑연의 단면에서 측정된 흑연 c축 방향의 분포는 거의 동심원으로 중심 방향으로 분포되어 있다. 구상흑연은 이상적으로는 동심구조로 여기어진다.

그러나 취득한 맵핑의 1 픽셀은 600nm 각도의 영역을 포함하기 때문에 더 작은 구조가 있다고 해도 정보가 채워져 버린다. 이 결과에서 구상흑연 결정 도메인의 크기와 입계 정보까지는 판별할 수 없다. 더 작은 영역을 공간 분해한 관찰이 필요하다.

#### 4. 결론

이 연구에서는 투과전자현미경을 이용한 전자선 회절에 나노 스케일 제한 시야 조리개를 조합하여 구상흑연의 c축 방향의 서브 마이크론 스케일 분포를 조사하였다. 구상흑연의 c축 방향

은 중심 방향으로 일정하게 분포되어 있고, 중심 방향의 피라미드형 흑연 구조의 집합체임이 시사되었다. 이 연구에서 사용된 기법이 더 높은 공간 분해능으로 발전한다면 구상흑연 속 결정 피라미드 구조의 분포 및 그 적층 방식을 시각화 할 수 있다. 그 결과, 구상흑연 입자의 형성 메커니즘을 추정 및 설명할 수 있게 되고 추가적인 재료 개발 아이디어를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 말

이 연구를 실시함에 있어서 일본구조공학회 청년연구장려금의 지원을 받았다. 이 연구의 일부는 물질·재료연구기구에 정비되어 있는 장치의 이용지원을 받았고 또한 문과성과연비 (JP17K18347)의 일환으로 실시되었다. 여기에 감사를 표합니다.

#### 참고문헌

- 1) D. M. Stefanescu, G. Alonso and R. Suarez: *Metals* **10** (2020) 221.
- 2) E. Ghassemali, J. C. Hernando, D. M. Stefanescu, A. Dioszegi, A. E. W. Jarfors, J. Dluhoš and M. Petreenc: *Scr. Mater.* **161** (2019) 66.
- 3) H. Wang, H. Masuda, H. Kitazawa, K. Onishi, M. Kawai and D. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016).
- 4) H. Masuda: *Materia Japan* **56** (2017) 20.
- 5) H. Masuda and D. Fujita: *Materia Japan* **57** (2018) 599.
- 6) H. Masuda, N. Ishida, Y. Ogata, D. Ito and D. Fujita: *Nanoscale* **9** (2017) 893.
- 7) H. Masuda, N. Ishida, Y. Ogata, D. Ito and D. Fujita: *J. Power Sources* **400** (2018) 527.
- 8) H. Masuda, K. Matsushita, D. Ito, D. Fujita and N. Ishida: *Commun. Chem.* **2** (2019).
- 9) A. S. Chau: *Metal Science and Heat Treatment* **57** (2015) 419.
- 10) F. Uesugi: *Ultramicroscopy* **135** (2013) 80.
- 11) Y. Igarashi and S. Okada: *J. JFS* **70** (1998) 329.