

CMAによる球状黒鉛中のマグネシウム  
ハロー位置の特定

株式会社宇部スチール 糸 藤 春 喜

元, 株式会社宇部スチール 山 田 肇

## 研究論文

CMAによる球状黒鉛中のマグネシウム  
ハロー位置の特定

糸藤 春喜\* 山田 肇\*\*

## Research Article

J. JFS, Vol. 81, No. 11 (2009) pp. 521~528

Determination of Magnesium-Halo Site in Spheroidal  
Graphite Nodules Using CMA

Haruki Itofuji\* and Hajime Yamada\*\*

A detailed study of magnesium distribution in the microstructure of spheroidal graphite iron was conducted using a Computer-aided Micro Analyzer(CMA). The results showed that magnesium segregated in a halo-like form at the site between the eutectic graphite core and secondary graphite ring in graphite nodules. The graphite ring was in the form of a three-dimensional graphite shell. The halo-like distribution was concluded to be the trace of a magnesium gas bubble. In this study, the Site Theory has been used as one means of interpreting data. According to the Site Theory, a magnesium gas bubble in liquid iron functions as the site for the nucleation and growth of spheroidal graphite.

**Keywords :** Magnesium, SEM, CMA, Graphite Spheroidization, Site Theory

## 1. 緒言

球状黒鉛鑄鉄の黒鉛組織に対して実施した以前のCMA分析<sup>1,3)</sup>では、Mgハローが黒鉛粒の周囲に存在することが判明した。そのMgハローは、金属Mgで構成されていた。同位置へのP, S, O, N, Ce等の偏析は、検出されていない。ここでは、この金属MgをフリーMgと定義する。フリーMgと黒鉛球状化率との間には、良い相関があることを既の実証している<sup>2)</sup>。

しかし、以前のCMA分析では、Mgハロー存在の実証を主目的に、分析条件を設定した。このため、Mgハローの詳細位置を、特定するまでに至っていない。その要因は、球状黒鉛粒径に対して電子ビーム径が大きかったこと、及び分析視野を低倍率にしたことにある (Table 1)。Mgハ

ロー位置を予想するに当たり、凝固中及び凝固後のオーステナイトへのMg溶解度が殆どないこと、及び析出黒鉛の生成挙動を考慮した。その結果、Mgハローは、球状黒鉛の芯である共晶黒鉛粒と殻である析出黒鉛リングとの間に存在することが予想された<sup>3~5)</sup>。以下、各々の黒鉛は、一次黒鉛及び二次黒鉛と記述する。

このCMA分析では、分析倍率をこれまでより高くして、黒鉛粒に対する詳細なMgハロー位置の特定を目的とした。得られた結果は、サイト説<sup>1~10)</sup>の観点より考察することとする。

## 2. 実験方法

CMA分析用の試験片は、Mgで球状化処理された肉厚150mmの鑄放し供試材より採取した15×15×10mmブロックを用いた。この試験片は、以前の分析に用いたものと同一である<sup>1,3~5)</sup>。その試験片の化学成分をTable 2に示す。分析結果への研磨の影響をチェックするため、二つの異なる分析表面状態を用意し、CMA分析した。一つは、ダイヤモンドペーストによる研磨面である。他方は、直接表面に触ることのないグロー放電法によるミリング加工面

Table 1 Conditions of CMA analysis on magnesium.

Items	Conventional study <sup>1,3)</sup>		This study	
	JEOL-8600M	JEOL-8600M	JEOL-8600M	Shimazu-8705
Type of CMA	JEOL-8600M	JEOL-8600M	JEOL-8600M	Shimazu-8705
Accelerating voltage (KV)	15	15	15	15
Probe current (nA)	301	300	300	30
Beam diameter (μm)	2	1	1	1
Analysis region/Beam <sup>1)</sup> (μm)	φ3 X Depth 1	φ2 X Depth 1	φ2 X Depth 1	φ2 X Depth 1
Scanning (μm)	2 (Stage)	1 (Stage)	1 (Stage)	1 (Stage)
Points (X,Y)	500 X 450	450 X 450	450 X 450	512 X 512
Magnification	X100	X400	X400	X400
Dwelling time (m-sec)	20	100	100	100
Method	WDS	WDS	WDS	WDS
Standard specimen	Pure Mg	MgO	MgO	Pure Mg
Spectrum crystal	TAP	TAP	TAP	TAP
Surface preparation	Diamond polish (etch)	Diamond polish (no etch)	Diamond polish (no etch)	GD spattering

Table 2 Chemical composition of specimen for CMA analysis.

Chemical composition (mass %)							
C	Si	Mn	P	S	Ce	Mg	CE
3.53	2.31	0.27	0.037	0.010	0.016	0.051	4.30

CE=C+1/3Si

平成 21 年 3 月 30 日 原稿受理

\* 株式会社宇部スチール

Ube Steel Co., Ltd

\*\* 元、株式会社宇部スチール

Former address Ube Steel Co., Ltd

Table 3 Conditions of glow discharge sputtering by GD/MS.

Items	For CMA	For SEM
Mask diameter ( $\phi$ mm )	5	5
Insulator ( $\phi$ mm )	5+20	5+20
Voltage ( KV )	0.7	0.7
Current ( mA )	1	1
Time ( Min. )	50	140
Milling Depth ( $\mu$ m )	$\approx$ 2	$\approx$ 7
Atmosphere	Ar	Ar

である。

今回の二度の分析では、機種やオペレータの分析条件設定の差もみるため、各々別の機関の異なる機種のCMAを使用した。分析視野は、ミリング加工により少し表層を加工除去したものの、二度共に全く同じ領域とした。電子ビーム径は、黒鉛粒におけるMgハロー位置を明確に検出するため、以前の分析<sup>1,3~5)</sup>より小さい $1\mu\text{m}$ とした。分析倍率は、以前より高い約400倍にした。CMA分析及びグロー放電条件をそれぞれTable 1及びTable 3に示す。

### 3. 実験結果

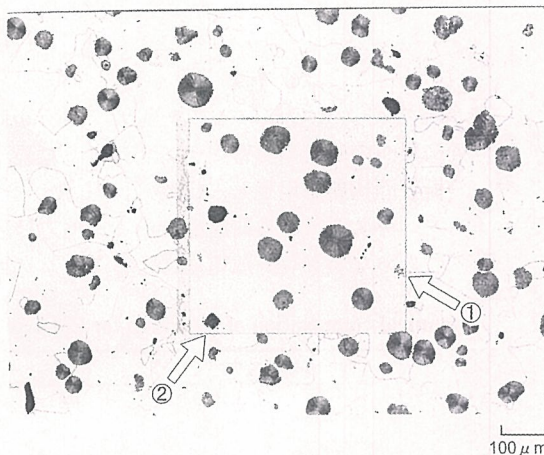
CMA分析は、まず、ダイヤモンドペースト研磨面から実施した。分析面のマイクロ組織をFig. 1に示す。Fig. 1aに示すマイクロ組織は、腐食液の影響を避けるため、分析後に3%ナイトールで腐食したものである。分析視野は、中央の腐食されていない領域に相当する。分析視野は、分析中にカーボン蒸着されるために、一様に腐食されていない。従って、電子照射の位置安定性が極めて良好であったと言える。マイクロ組織は、フェライト基地、黒鉛粒、ポイド、介在物より構成されている。黒鉛は、Fig. 1a及びb共に黒色を呈している。一方ポイド及び介在物は、Fig. 1aでは黒色、Fig. 1bでは白色を呈している。

CMA分析結果をFig. 2に示す。Mgハローは、殆どの黒鉛粒において、表面より少し内側の層で検出された(Fig. 2a)。周囲との濃度差が少なく、配色によるMgハローの明示が困難であったため、MgとFeのマップを合成した(Fig. 2c)。合成データは、特性X線の強度レベルではなく、特性X線強度に仕切り値を与えて各元素の検出有無であらわした。Fe濃度が高い部分は緑色、Mg濃度が高い部分は赤色、両者が共に高い部分は黄色、両者が共に低い部分は黒色で識別した。黒色部分は、球状黒鉛である。その結果、Mgハローは、球状黒鉛の外周縁より少し内側に位置することが明瞭となった。以後、Mg分布の記述は、Fig. 2cを中心に展開する。いくつかの黒鉛粒には、その中心領域にMgが偏析していた。しかし、そのような黒鉛粒にもMgハローが検出された。

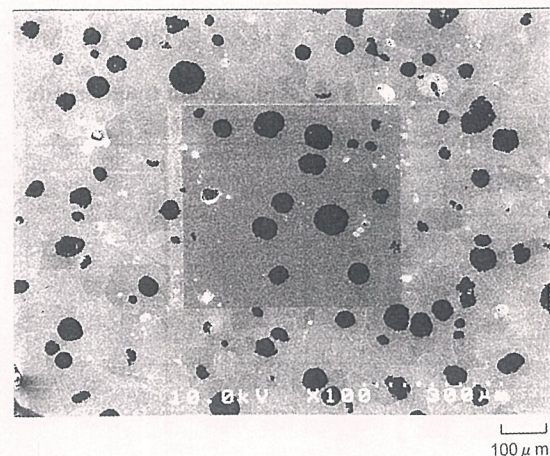
黒鉛の中には、Mgハローが検出されないものがあった(Fig. 1の矢印①)。このような黒鉛は、Mgハローより外側の黒鉛に相当する可能性が高い<sup>5)</sup>。

分析面に凹凸がある部分、及び物質密度が大きく異なる組織が混在する箇所では、分析ノイズが現れ、あたかも偏析があるようなデータが得られることがある。MgハローがMgノイズではないことを示すため、ピッカース硬度計の圧痕を、分析面に意図的に取込んだ(Fig. 1aの矢印②)。電子の照射により発生する特性X線の検出器は、Fig. 1の上方にある。Mgは、ピッカース圧痕の上半分の凹面壁から偏って検出されている(Fig. 2cの左下コーナー)。これが、ノイズに相当する。しかし、Mg分布には、方向性や検出器に対する偏りなどなく、黒鉛粒表面の内側にリング状に検出されている。これは、Mgが黒鉛粒に対して、間違いなくハロー状に分布することを示す結果である。

ポイド及び介在物からは、Mgが高濃度に検出された。代表的なポイド及び介在物のSEM写真を、Fig. 3及びFig. 4に示す。マイクロ組織におけるポイドは、通常、凝固時に形成される共晶セル間の巣、或いは研磨時に黒鉛粒や



(a) Optical photo; ① Graphite without Mg halo and ② Vickers hardness mark.



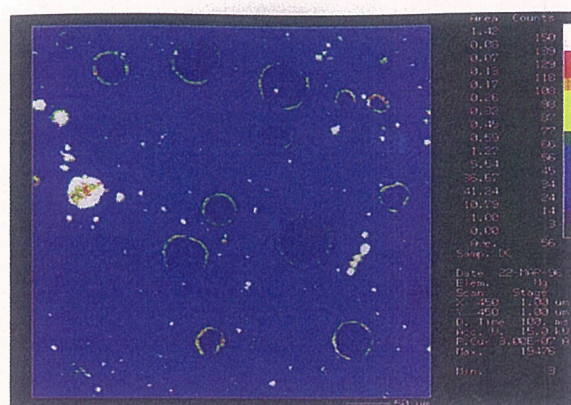
(b) SEM photo.

Fig. 1 Microstructure of a hand-polished specimen analyzed by CMA. The specimen was etched with 3 vol.% nital after CMA analysis.

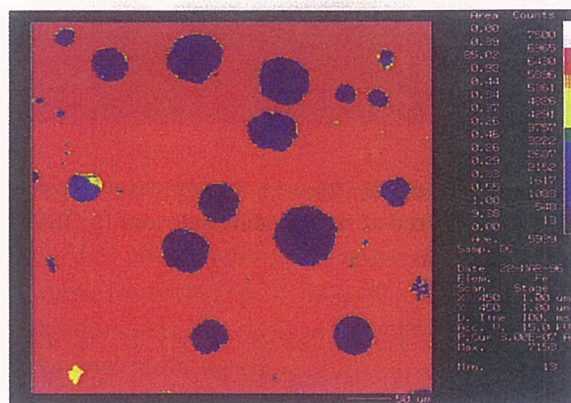
介在物が脱落した結果として観察される。Fig. 3 に示すポイドは、内壁に介在物が残存していることから、介在物の脱落跡と思われる。Fig. 4 は、Mg 介在物の事例を示す。以前の CMA 分析では<sup>1,3)</sup>、ハロー以外に検出される黒鉛粒内の Mg は、介在物であった。しかし、そのような黒鉛粒は少なく、介在物 Mg は、共晶セル間に多く確認された。

グロー放電によりミリング加工した面の SEM 写真を Fig. 5 に、及びその領域の CMA 分析結果を Fig. 6 に示す。分析領域は、ミリング加工により表面を約 2 $\mu\text{m}$  除去したものの、上述の CMA 分析とほぼ同等に出来た。

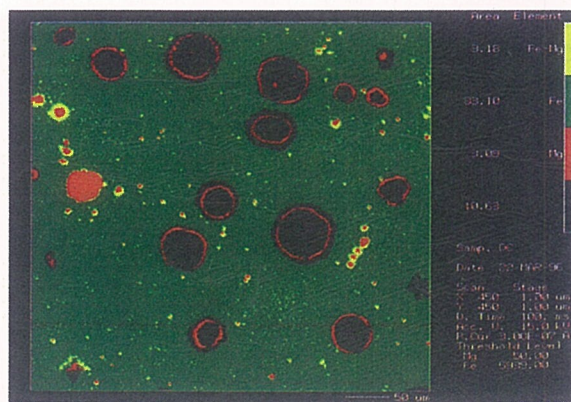
Fig. 6a に示す Mg 分析結果より、Mg ハローは、最初の分析結果 (Fig. 2a) と同様、殆ど全ての黒鉛粒に検出され



(a) Mg map

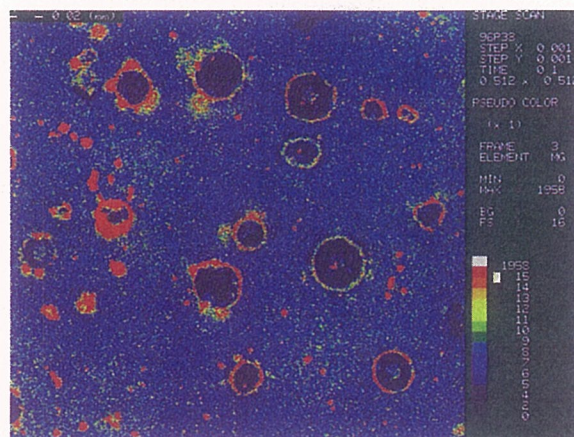


(b) Fe map

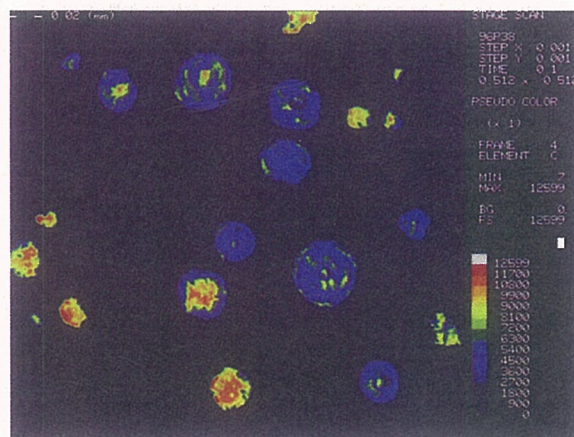


(c) Fe-Mg map

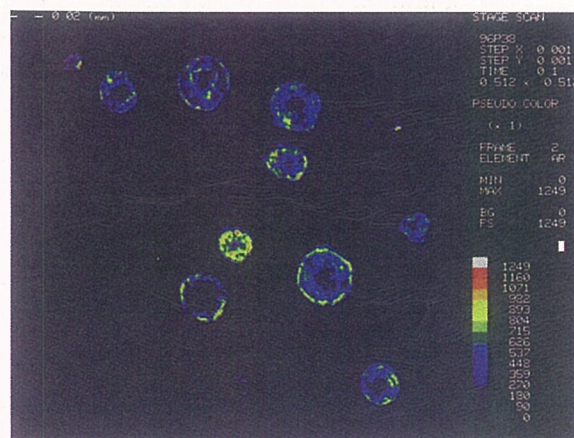
Fig. 2 The results of CMA analysis on the microstructure shown in Fig. 1.



(a) Mg map



(b) C map



(c) Ar map

Fig. 6 The results of CMA analysis on the microstructure shown in Fig.5.

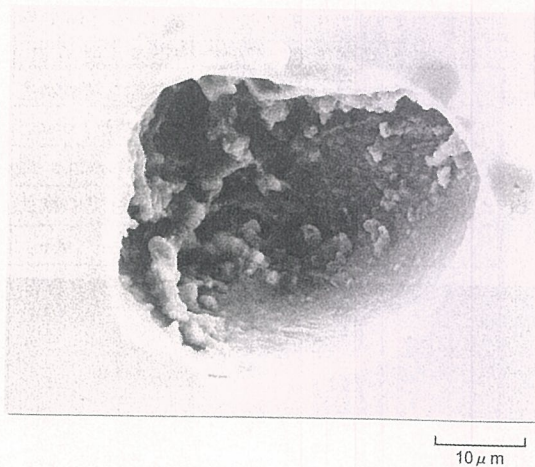


Fig. 3 The void at the left middle side of the analyzed area in Fig. 1.

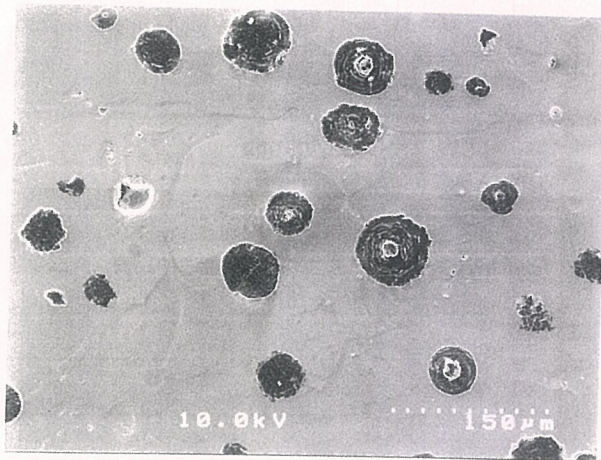


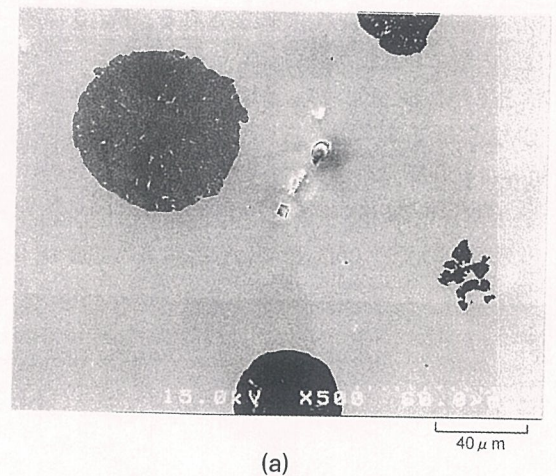
Fig. 5 SEM microstructure of a specimen which was used for the second CMA analysis. The analyzed area was the same as the first CMA analysis, but the surface was milled about  $2\mu\text{m}$  by the glow discharge spattering method.

た。これは、分析結果に対してダイヤモンドペースト研磨が影響を及ぼしていないことを意味する。Fig. 6bのC分析結果に示すように、いくつかの黒鉛粒には、その外周の縁より少し内側に、C濃度の薄いリング（紺色）が観察された。Mgハローは、C濃度の薄いリングと同じサイトに位置していた。このリングは、一次黒鉛と二次黒鉛の界面に相当する。

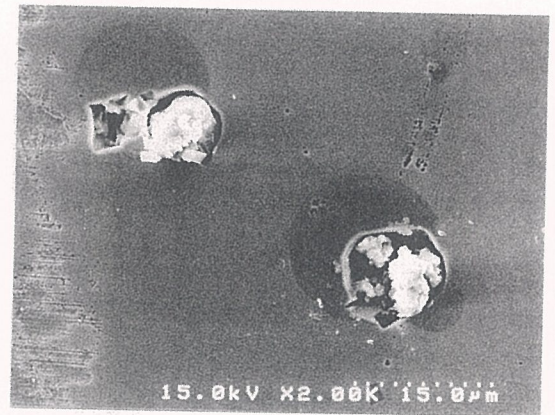
C濃度は、黒鉛粒間で差が見られ、同一粒内にも斑が見られる。これは、ミリング加工による分析面の凹凸の影響が出ているためで、黒鉛粒内の凸が大きい部分のC濃度が低く、C濃度斑も大きい。

Fig. 6aに示すように、黒鉛粒の中心付近には、Mgが検出された。その粒数は、最初の分析結果(Fig. 2a)より多い。これらの黒鉛粒には、Mgハローもまた検出された。

ミリング加工した黒鉛粒の拡大SEM写真をFig. 7に示す。黒鉛粒の表面は、その中心と周辺とでは、グロー放電



(a)

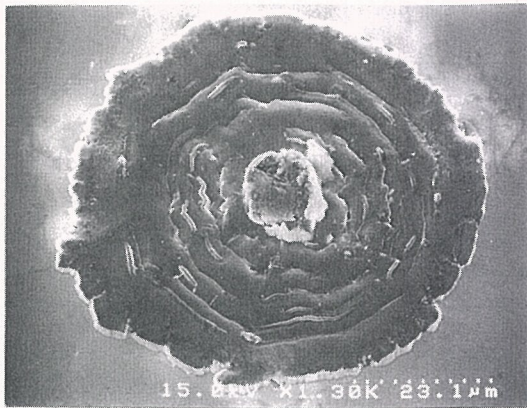


(b)

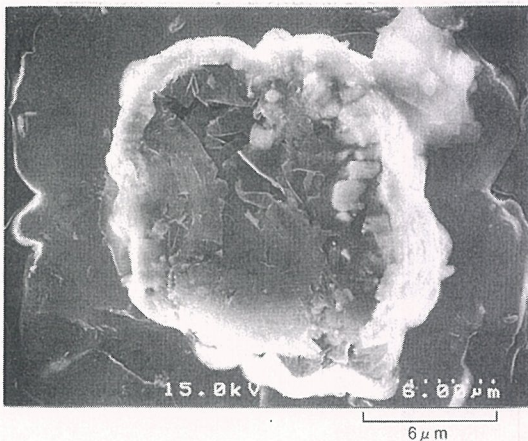
Fig. 4 Inclusions at the area among eutectic cells in Fig. 1; (a) the area at right middle side and (b) the area at left upper side

法によりミリング加工される程度が異なっていた。中心領域のミリング工程度は、周辺域より少ない。この傾向は、黒鉛の基本結晶構造における六方晶の基底面と柱面（プリズム面）との間で、ミリングされる程度に違いがあることに起因する。球状黒鉛の内部構造は、黒鉛粒の表面に対して平行に、層状に積み重なった薄い黒鉛片で構成されている<sup>3,4,7</sup>。黒鉛片の面は、黒鉛基本構造における基底面である<sup>3</sup>。黒鉛のミリング加工性は、基底面と柱面とで異なり、前者の方が困難な傾向となっていた。球状黒鉛の内部構造からすると、ミリング面には、基底面が周辺より中心領域の方に現れ易い。その結果として、Fig. 5に示されるように、ミリング加工により黒鉛粒の中心に突起が出来たと思われる。

Fig. 6b及びcに示すように、いくつかの黒鉛粒は、Mgハローが位置する箇所にC濃度が薄く、Ar濃度が高くなっていた。この疑問を明らかにするため、グロー放電法によるミリング加工を、CMA分析時より深くした。試験片は、CMA分析に用いたものとは異なるが、同じ厚肉供試材より採取したものである。ダイヤモンドペースト研磨面を約 $7\mu\text{m}$ ミリング加工し、その面をSEM観察した。その黒鉛



(a) Nodule with nucleous like protuberance at center

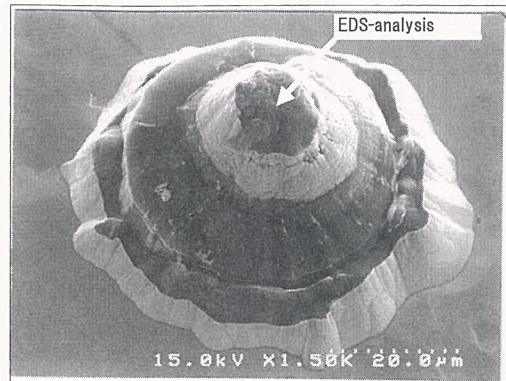


(b) High magnification of nucleous like protuberance

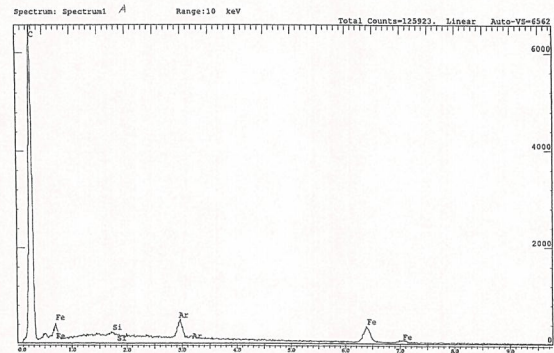
Fig. 7 SEM photographs of the largest graphite nodule at the near center in Fig. 5 (tilted 30°). This nodule had a magnesium halo, but also had a magnesium containing protuberance at the center.

粒の例を Fig. 8a に示す. その結果, 黒鉛粒の外周縁から少し内側で, C 濃度が低く Ar 濃度が高い部分に, リング部状の隙間が観察された. 低 C 濃度は, 隙間によるものと判明した. Ar 偏析は, グロー放電スパッタリングにより生じたものと思われる. 結局, 球状黒鉛の表面層は, 黒鉛殻で構成されていた. A. Javaid ら<sup>12)</sup>も同様な結果を報告している. その結論にもあるように, 黒鉛殻は, 二次黒鉛と思われる. 二次黒鉛殻の輪郭は, 黒鉛粒を良く研磨すると光学顕微鏡で観察できる. 二次黒鉛殻は, 単結晶ではなく, 一次黒鉛である芯の部分と同様, 薄い黒鉛片が積み重なって構成されている.

ここでも, 黒鉛粒の中心領域に突起が観察された. Fig. 8a に示す黒鉛粒の突起の上表面を, FE-SEM の EDS により定性分析した. その結果を Fig. 8b に示す. C からの X 線回折ピークが非常に高く, ミリング加工により現出の突起部は, 同物質の黒鉛と判明した. 突起の上表面は, 黒鉛結晶構造の基底面となっていた. SEM にて異物が観察さ



(a)



(b)

Fig. 8 Graphite nodule with secondary graphite ring (tilted 30°); (a) SEM photograph and (b) result of EDS analysis. The hand-polish surface was milled about 7µm by the glow discharge spattering.

れなかったことから, Fe, Si, Ar のピークは, グロー放電スパッタリングの影響と思われる.

#### 4. 考察

##### 4.1 気泡の痕跡としての Mg ハロー

Mg は, 黒鉛球状化元素であるだけでなく, 強力な脱硫及び脱酸元素でもある. 既報<sup>2)</sup>のように, Mg は, 処理溶湯の中に二つの形態で存在する. 一つは, 硫化物や酸化物などのような介在物 Mg である. 他方は, フリー Mg で, 黒鉛球状化に影響を及ぼす. フリー Mg が鑄鉄の液相に殆ど溶解せず<sup>13)</sup>, 一気圧の下, 約 1,376K で気化するため, 必然的に気相となり, 気泡として存在することとなる. 更に, フリー Mg は, 凝固中及びその後の  $\gamma$  相中にも殆ど固溶しない. 約 993K 以上では, Mg と炭素の化合物も存在しない<sup>14)</sup>. 以上より, もし球状黒鉛が Mg 気泡の中で生成・成長することが出来たなら, Mg は, 球状黒鉛に気泡の痕跡として存在するに違いないと, 容易に推定出来る. このことは, 以前の CMA 分析<sup>1,3,4)</sup>で Mg ハローを発見したことで, 既に実証した.

本研究では, 球状黒鉛の内部構造に合わせた電子ビーム径及び分析倍率とした. その結果, 黒鉛粒内における Mg

ハローの詳細な位置を、特定することが出来た。その位置は、一次黒鉛である黒鉛粒の芯と、二次黒鉛である黒鉛殻の間に存在した。この位置は、まさに以前の研究<sup>3~5)</sup>にて予測した通りであった。

#### 4.2 Mg ハローの形成

Mg 気泡は、黒鉛の晶出にとって、溶湯中における一種の自由表面と考えられる。黒鉛には、本来、自由表面に優先的に生成・成長する特性がある<sup>15~17)</sup>。サイト説によれば、Mg 気泡は、黒鉛が溶湯中に直接生成し球状黒鉛へと成長するために、不可欠な必要条件である。黒鉛は、Mg 気泡壁から求心的に成長し、微細黒鉛球を形成する。この段階の Mg ハローは、微細黒鉛球と溶湯との界面にガス状に存在しているであろう。サイト説では、以下の二つをその理由と考える。一つは、黒鉛の基本結晶構造にある。黒鉛は、溶湯中で成長すると本来の a 軸方向への成長が優先され、キッシュ黒鉛へと成長する。溶湯中に球状の形態で晶出するには、黒鉛は、Mg 気泡のようなサイトが不可欠である。もう一つは、気泡を構成する Mg の原子間距離が、球状黒鉛を構成する黒鉛片の隙間より大きいと予想される点である。凝固温度域での Mg は、約 1.5 気圧の気化圧力を伴う<sup>18)</sup>。Mg 蒸気を理想気体と仮定しボイル・シャルル則より計算すると、その体積は、常温の約 1,100 倍になると推定される。その時の原子間距離は、常温の約 10 倍 (32 Å) となる。一方、黒鉛片間の隙間は、その観察事例<sup>3)</sup>及び黒鉛の基本結晶構造から推定すると、基底面間距離 (3.35 Å) ~ 数十 Å と考えられる。従って、Mg 蒸気は、黒鉛片間に存在できないことになる。

凝固が更に進むと、Mg 気泡内に生成した微細黒鉛球は、 $\gamma$  殻で取囲まれる。 $\gamma$  殻中の微細黒鉛球は、一次黒鉛として球状で成長を完了するには、残液から隔離されていなければならない<sup>3,6)</sup>。これは、微細黒鉛球に面する  $\gamma$  殻の内壁が球形でなければならないことを意味している。 $\gamma$  殻内の球形壁は、微細黒鉛球にとって、球状に成長するための十分条件となる。凝固終了段階で、ガス状 Mg ハローは、一次黒鉛と  $\gamma$  との界面に存在すると思われる。Mg 気泡は、約 1,373K で液化してガス圧を失うと共に、体積を減少する。その結果、そこには真空の空間が生まれる。

最終 Mg ハローの位置は、二次黒鉛の生成・成長次第となる。二次黒鉛は、 $\gamma$  基底組織の内壁で生成し、真空スペースの内側へと成長する。もし真空スペースが十分な体積を持たないと、二次黒鉛は、Fe 原子の拡散を伴って外側へと成長することとなる。Mg ハローは、どちらにしても、一次黒鉛球と二次黒鉛殻とで挟まれた状態となるであろう。本研究結果によると、一次黒鉛と二次黒鉛の間には、隙間がある。二次黒鉛の成長は、後者の挙動が優勢となっていると思われる。

#### 4.3 サイト説による諸現象の理解

サイト説の立場から考えると、以下の現象を容易に理解することが出来る。

- 1) 黒鉛は、溶湯中に直接晶出すると、キッシュ黒鉛へと

成長する<sup>3,6)</sup>。しかし、Mg 処理溶湯における黒鉛は、球状黒鉛を形成出来る。これは、溶湯中に Mg 気泡が存在し、そこに黒鉛が晶出するからである。

- 2) 粒数は多くは望めないが、球状黒鉛は、S, Se, Te, Bi, Pb, N<sub>2</sub> 及び Ar の添加によっても得ることが出来る<sup>15,16)</sup>。これらの元素は、溶湯中において気体であることが出来、短時間ながら気泡として存在することが出来るためである。
- 3) 球状のポイドは、特殊焼戻し熱処理により、固相でも導入することが出来る。可鍛鑄鉄では、このことを利用して、析出黒鉛として球状黒鉛を形成させることが出来る<sup>16,17)</sup>。片状黒鉛であっても、その黒鉛端に接する基底組織を特殊熱処理により丸みをつければ、黒鉛端を丸くすることが出来る<sup>19)</sup>。
- 4) セラミックフォーム・フィルタは、介在物を捕捉するツールとしてよく知られている。フィルタは、マクロ介在物を機械的に捕捉するだけでなく、マイクロ介在物をも表面に析出させて除去する効果がある。しかし、黒鉛球状化率を悪化させることはない<sup>20)</sup>。これは、介在物 Mg ではなく、フリー Mg が黒鉛球状化に寄与するためである<sup>2)</sup>。
- 5) Mg 処理した溶湯としない溶湯を、二つの異なる湯口から一つの鑄型に同時に鑄込んだ場合、二つの溶湯は鑄型内で分離し、常に前者 (Mg 含有溶湯) が上層に位置することとなる<sup>21)</sup>。これは、Mg 気泡を含む溶湯の密度が、含まないもののそれより小さいためである。

結局、球状黒鉛形成への Mg の役割は、以下のように説明出来る。Mg ハローは、フリー Mg として存在し、Mg 気泡の痕跡であると考えられる。Mg 気泡は、球状黒鉛の生成・成長に対してサイトを提供し、黒鉛球状化に間接的に寄与しているのである。製造工程における溶湯処理～鑄込み～凝固終了温度は、一般的には約 1,770~1,420K の範囲である。Mg の気化温度が約 1,373K であることから、Mg は、鑄鉄溶湯を取扱う間、比較的安定した気体として存在出来ることとなる。このように Mg は、鑄鉄溶湯に対する物理的性質の適合性から、球状黒鉛形成のための最良元素となっている。

#### 4.4 サイト説の課題

Mg や Ce 系介在物と溶湯との界面は、黒鉛生成サイトとして考えられる。しかし、それが球状黒鉛生成の必要条件とするには、もう少し研究を要する。粒内に介在物を有する球状黒鉛にも、Mg ハローが存在するからである。又、Ce を始めとする希土類元素を含まない球状化剤<sup>22)</sup>を開発し、厚肉球状黒鉛鑄鉄の製造に使用しているが、供試材及び実体共に、球状化率は良好である。

Mg ハローの正確な位置を特定出来たことは、サイト説をまた一步前進させた。サイト説は、今後、球状黒鉛生成・成長過程における Mg ハローの形成過程を実証出来たなら、更なる前進が期待されよう。

## 結論

1. 本研究では、詳細なCMA分析により、球状黒鉛におけるMgハローの位置を特定出来た。
2. Mgハローは、殆どの黒鉛粒において、球状黒鉛の芯となる一次黒鉛と殻となる二次黒鉛の間に位置していた。
3. Mgは、いくつかの黒鉛粒の中心近傍に検出された。しかし、そのような黒鉛粒にも、Mgハローが検出された。
4. Mgハローは、サイト説からすると、Mg気泡の痕跡であると考えられる。Mg気泡は、球状黒鉛生成・成長に必要なサイトである。

## 謝辞

この論文を執筆するに当たり、ご協力頂いたキャストファブ・テクノロジー社(米国)のMark Fields氏及び元、(株)宇部スチールの高野千晶氏に、心より感謝致します。

## 参考文献

- 1) H. Itofuji; Cast Metals, 5 (1992) 1,6.  
糸藤春喜; 鑄造工学, 67 (1995) 767.
- 2) H. Itofuji; Int. J. Cast Metals, 12 (1999) 179.  
糸藤春喜; 鑄造工学, 72 (2000) 645.
- 3) H. Itofuji; 京都大学学位論文 (1993).
- 4) H. Itofuji; AFS Trans., 104 (1996) 79.
- 5) H. Itofuji; Cast Metals, 5 (1993) 4, 235.
- 6) H. Itofuji, Y. Kawano, N. Inoyama, S. Yamamoto, B. Chang and T. Nishi; AFS Trans., 91 (1983) 831.
- 7) H. Itofuji, Y. Kawano, S. Yamamoto, N. Inoyama, H. Yoshida and B. Chang; AFS Trans., 91 (1983) 313.
- 8) H. Itofuji, K. Kawamura, N. Hashimoto and H. Yamada; AFS Trans., 98 (1990) 585.
- 9) H. Itofuji and H. Uchikawa; AFS Trans., 98 (1990) 429.
- 10) H. Itofuji; Keith D. Millis World Symposium on Ductile Iron, USA (1993).

## Annex Detective condition of Mg halo by using CMA

Items	Important factors and examples	Notes
Comprehension by researcher	①Morphology of Mg in spheroidal graphite iron (SGI) ②Distribution of Mg in microstructure ③Action of electron in specimen ④Mutual understanding between operator and researcher ⑤Witness of analysis	①Free and Inclusive Mg ②Mg halo in graphite nodules ③Diffusion range = source of special X-ray ④Meeting shall be held before analysis. ⑤Analysis shall be conducted by third party.
Comprehension by operator	①Content and morphology of Mg in SGI ②Distribution of Mg existed in microstructure ③Both operation and analytical mechanism of CMA ④Hard ware of CMA. ⑤Soft ware of CMA.	① ② ③Beam focus shall not move but be stable during analysis. ④Operator shall be able to maintain CMA by own hands. ⑤Operator shall not have reliability on full-auto function.
CMA	◎JEOL JXA8600M, JXA8800 ○SHIMAZU EPMA-8705 ×CAMECA (Australian foundry)	Information up to 90s
Current (nA)	300 for JEOL 30 for SHIMAZU	Shall be stable for both power source and CMA itself during analysis.
Voltage (kV)	15	Shall be selected considering electron action in graphite nodules.
Beam diameter (μm)	0.1~5.0	Shall be decided considering electron action in analysis structure.
Scanning	Stage	
Elements (X, Y)	Beam diameter X Scanning number = analysis view area	Good matching shall be needed among three factors.
Time/element (m-sec.)	50~100	Shall be selected for every CMA.
Method	WDS ; Wave Dispersive Spectrography	
Standard specimen	Pure Mg or MgO	Must be used.
Spectrum crystal	Shall be suitable for special X-ray of Mg.	For example ; TAP
Surface preparation	①Polishing ; Diamond paste ②Etching ; No influence ③Coating ; No need	①Radial pattern shall be seen in graphite nodule. ②Stain and impurity shall not be allowed on surface. *Specimen shall not have magnetism.
Analysis view area	Shall be general microstructure for everyone.	Wider view and general microstructure which have many graphite nodules shall be selected.
Special X-ray strength	Whole range detected shall be treated as data. Especially, weaker side of strength is important.	Conventional EPMA had no function to treat weaker side of strength.
Display	Coloring at Mg halo shall be put priority.	Mg halo will not appear clearly if wide range of strength including stronger side was considered.



- 11) R. Castaing; *Advance in Electronics and Electron Physics*, 13 (1960) 317.
- 12) A. Javaid and C. R. Loper, Jr.; *AFS Trans.*, 98 (1990) 597.
- 13) T. B. Massalski; *Binary Alloy Phase Diagrams* (1992) 1722.
- 14) T. B. Massalski; *Binary Alloy Phase Diagrams* (1992) 859.
- 15) S. Yamamoto, B. Chang, Y. Kawano, R. Ozaki and Y. Murakami; *AFS Trans.*, 83 (1975) 217.
- 16) 張博, 明智清明, 塙健三; 球状黒鉛鑄鉄, *アグネ*(1983) P117.
- 17) 李鏞河; 京都大学学位論文 (1986).
- 18) H. Itofuji; *Int. J. Cast Metals Research*, 17 (2004) 220.
- 19) Y. Kawano and T. Sawamoto; *AFS Trans.*, 88 (1980) 463.
- 20) P. R. Khan, W. M. Su, H. S. Kim, J. W. Kang and J. F. Wallace; *Giessereiforschung*, 40 (1988) 3, 101.
- 21) T. Ohide; *Int. J. of Cast Metals Res.*, 9 (1997) 279.
- 22) 糸藤春喜, 榎谷歩; 特許第 3475607 号 (1995).