もの、吸水素したものの中で比較すると、吸蔵水素量の多いものほど黒鉛球状化能は大きい。

(2) Ce, Y, La から溶湯中に放出された水素気泡が観察され、その大きさは 10μ 程度であった。

(3) 脱水素処理を行うと Ce および Y の添加歩留まりは低下した。

(4) 従来、球状化阻害元素と考えられていた Ti や Zr も吸水素処理を行うと球状化作用を示すようになる。

(5) Ce, Y, La および Ti, Zr の球状化能はこれらの元素が吸蔵していた水素の気泡によるものであり、これらの元素そのものは球状化能を持たないか、逆に阻害作用を示すものと思われる。

(6) 本研究の結果を従来の研究結果と比較検討し、黒鉛球状化に関して従来提案された諸説のうち、本実験の結果を最もうまく説明するのは気泡説であることを指摘した。また、その他の関連現象についても簡単な考察を加えた。

文 献

- (1) 張 博, 山本 悟, 川野 豊, 尾崎良平: 鑄物に投稿中。
- (2) 張 博, 山本 悟, 川野 豊, 尾崎良平: 金属学会誌, **41**(1977), No.6 掲載予定。
- (3) D. P. Ivanov, I. A. Vashukov and V. I. Krest'yanov: Russ.Cast.Prod., (1963), 567.
- (4) A. P. Lyubchenko, D. G. Sherman and G. S. Kuz'minov: Phy.Met.Metallogr., **15**(1963), No. 1, 151.
- (5) 山本 悟, 張 博, 川野 豊, 尾崎良平, 村上陽太郎: Metal Science, **9**(1975), 360.
- (6) E. A. Brandler: Foundry, **84**(1956), 6, 100.
- (7) 小平一丸: 金属, **24**(1954), 8, 610.
- (8) K. M. Htun: Cast Metals Res.J., **6**(1970), 5.
- (9) N. A. Galaktionova: 金属内の水素(日ソ通信社)。
- (10) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, (1958), 1262.
- (11) 張 博, 山本 悟, 川野 豊, 尾崎良平: 金属学会誌, **41**(1977), 471.
- (12) H. Morrogh: J. Res. Dev. BCIRA., **5**(1955), 655.
- (13) A. P. Lyubchenko and M. V. Mozharov: Russ. Cast.Prod., (1971), 224.
- (14) G. N. Bakakin, L. N. Balan and A. P. Lyubchenko: Russ.Cast.Prod., (1971), 523.
- (15) C. Pelhan: Giesserei, **50**(1963), 449.
- (16) A. P. Lyubchenko, D. G. Sherman and M. V. Mozharov: Russ.Cast.Prod., (1963), 280.
- (17) R. H. Mcswain, C. E. Bates and W. D. Scott: Cast Metals Res.J., **10**(1974), 115.
- (18) D. D. Double and A. Hellawell: Acta Met., **17**(1969), 1071.
- (19) I. Minkoff and B. Lux: Cast Metals Res.J., **6**(1970), 181.
- (20) A. A. Gorschkov and N. G. Rudenko: Russ.Cast.Prod., (1965), 201.
- (21) A. DeSy: Foundry, **81**(1953), 100.
- (22) 金属学会, 鑄鉄分科会編: 球状黒鉛の理論と実際, 丸善, (1965), 132.
- (23) 倉井和彦, 川野 豊, 山本 悟: 鑄物, **46**(1974), 569.
- (24) K. Herfurth: Giess.-Techn., **10**(1964), 298.
- (25) K. M. Htun: Cast Metals Res.J., **6**(1970), 49.
- (26) 張 博, 山本 悟, 川野 豊, 尾崎良平: 金属学会誌, **41**(1977), 479.
- (27) P. F. Wieser, C. E. Bates and J. F. Wallace: *Mechanism of Graphite Formation in Fe-C-Si Alloys*, Malleable Founders Society, Cleveland, Ohio, (1967).
- (28) 山本義治: 京都大学工学修士論文, 1974.

鑄鉄における球状黒鉛生成に及ぼす Ce の作用

張 博* 山本 悟**
川野 豊** 尾崎良平*

Bakk Chang, Satoru Yamamoto, Yutaka Kawano and Ryohei Ozaki: Effect of Cerium on Nodular Graphite Formation in Cast Iron. Some investigations were carried out to clarify the effect of cerium on the nodularization of graphite.

The results obtained in the present works were summarized as follows:

(1) The so-called fading phenomenon was observed in the formation of nodular graphite in the cerium-treated cast irons. This process has the following characteristics.

(i) The fading rate in the cerium-treated cast irons is much lower than that in the magnesium-treated ones.

(ii) The fading rate hardly depends upon the external pressure or the melting atmosphere (in the vacuum melting or the melting under He gas).

* 京都大学工学部金属加工学教室 (Department of Metal Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

(iii) The fading phenomenon appears with the decrease of the residual cerium contents and occurs with holding time even in the melts containing a constant residual cerium content.

(iv) The fading rate is higher as the melting temperature is raised.

(2) Whether cerium is concentrated in the nodular graphite or not depends on the conditions of its formation.

(i) Cerium was often concentrated in the internal nodules of the duplex nodular graphites in the relatively high-cerium specimens. In those which do not have an internal core or even in the internal nodules of the duplex nodular graphites in the low-cerium specimens, cerium was hardly found.

(ii) It was extremely rare that cerium was concentrated only towards the center of nodular graphites.

(iii) Cerium was highly concentrated in the net-like structures of the high-cerium (0.20 wt%) specimens.

It was clarified that these results in the present works could not be explained by other theories except gas-bubble theory.

(Received October 28, 1976)

I. 緒 言

Ce は代表的な黒鉛球状化元素であり、その添加による球状黒鉛の生成に関する研究は Mg, Ca 同様、Morrogh 以来、極めて多くの研究者達によって行われてきた。Ce は Mg に比べ少し高価である欠点をもつ反面、いくつかの利点をもつ。例えば Ce は沸点が高く、しかも溶鉄中に比較的良好に溶けることから、Mg の場合のような添加時における激しい反応、それに添加後のいわゆる著しい経時減衰効果 (fading) などあまり伴わない。さらに、Mg 処理鑄鉄における黒鉛球状化に対しては、不純物元素の含有が極めて厳しく制限されているが、Ce はむしろこれらの元素の黒鉛球状化阻害作用を中和するとされている。それ故、現在 Ce は球状化元素として、また Mg 処理鑄鉄による球状化阻害元素の中和剤として、広く工業的に使用されるに至っている。しかしながら、Ce の黒鉛球状化に対する作用機構そのものは、Mg の場合同様、今日までいまだに明らかにされていない。著者らは、黒鉛結晶の著しい成長異方性および球状黒鉛の形状構造、反応特性、球状化元素の作用特性等をすべて考慮すると共に、Ce のもつ興味ある特徴に注目し、黒鉛の球状化機構の検討を行って来ている。そして前報⁽¹⁾においては、Ce 添加による球状黒鉛の生成に対して、Ce より溶湯中に放出され形成する水素気泡が主たる役割を果たすことを明らかにした。本報告はこの点をさらに明らかにすると共に、球状黒鉛の生成過程での Ce の挙動を調べ、その作用機構を検討することを目的とした。また前報⁽¹⁾では、Ce 添加、特に脱水処理後の添加において、その歩留まりが悪かったため、本報告では、この点を留意し十分な量の Ce を含む鑄鉄溶湯について調べることにした。

II. 実験方法

電解鉄 (99.9% Fe), 高純度カーボン (99.99% C) および高純度シリコン (99.999% Si) を原料とし、クリプトル電気

炉で溶解後水冷石英鑄型 (12 mm ϕ $\times$ 500 mm) に鑄込んで得た白鉄棒を母合金とした。各種の母合金の化学組成を Table 1 に示す。白鉄棒の上下における C および Si の分析値にはほとんど差が認められなかったが、Ce は上下での分析値にかなりの差があり、母合金 B-1, B-2 は Ce がある程度偏析している。なお、Ce は品位 99.5% のものを黒鉛製フォスフォライザーを用いて、1450°C で内部添加した。母合金の再溶解には Fig. 1 のような装置を用いた。

Table 1 Chemical composition of base metals (wt%).

Base metals	C	Si	Ce
A	3.77	2.09	—
B-1	3.98	1.02	upper 0.73 lower 0.60
B-2	4.01	1.07	upper 0.34 lower 0.26

Fig. 1 Apparatus for remelting.

母合金 A を細かく砕いたものを約 10 g と、細かく切った 1 wt% あるいは 0.5 wt% の金属 Ce をよく混ぜて、高純度黒鉛ルツボ (13 mm ϕ $\times$ 50 mm) に入れ、Fig. 2 のような熱履歴で真空溶解した試料について、溶湯保持時間による球状黒鉛粒数および残留 Ce 量の変化を調べた。なお、加熱はあらかじめ炉内の真空度が 2×10^{-3} mm Hg に達した後を開始した。また、球状黒鉛粒数は試料中央部の 10 箇所を平均をもって示した。

次に、ほぼ同一残留 Ce 量で溶湯保持時間および溶解雰囲気中の球状黒鉛粒数に及ぼす影響について調べた。その方法として、含 Ce 母合金 B-1 あるいは B-2 から毎回約 10 g を切り出し、上述の黒鉛ルツボに入れ、真空中あるいは He 雰囲気下で、同じく Fig. 2 のような熱履歴で再溶解を行い、ほぼ同一 Ce 量のものについて、球状黒鉛粒数の比較検討を行った。なお、He 雰囲気溶解は炉内を真空度 2×10^{-3} mm Hg に排気した後、高純度 He を送り込み 1 気圧にして行った。

さらに、Ce 添加による球状黒鉛の生成過程での Ce の挙動を考察すべく E.P.M.A 観察を行ったが、その際研摩

中に試料中の Ce 濃化相の溶け出しのないように、終始、水を用いず研摩を行って E.P.M.A 観察試料を準備した。E.P.M.A 観察に用いた加速電圧は 25 kV であった。

III. 実験結果

母合金 A に 1 wt% Ce および 0.5 wt% Ce を添加し、真空溶解した試料の球状黒鉛粒数は 1400°C での保持時間により漸次減少する。その一例 (1 wt% 添加) を Photo. 1 に示す。また、Fig. 3 に保持時間と球状黒鉛粒数の関係を示した。なお、いずれの試料においても球状黒鉛と共に、いわゆる網状組織も比較的多く観察されたが、これらの組織は、従来、井川⁽²⁾によって網状黒鉛と称されたもので、これについては後述する。さらに、全試料にわたって

Fig. 2 Cycle of heating, holding and cooling.

Fig. 3 Variation of graphite nodule numbers with holding time at 1400°C under vacuum in specimens treated with 1 wt% or 0.5 wt% Ce.

Photo. 1 Variation of graphite nodule numbers with holding time at 1400°C under vacuum in specimens treated with 1 wt% Ce.
(a) top, (b) middle

Photo.1(a)に示すように、試料上部に溶湯保持中に生成し浮上したと思われる黒鉛層がみられ、その中にいわゆる雪状黒鉛がかなり多く存在していた。一方、真空下で保持した溶湯における残留 Ce 量は Fig.4 からわかるように、あまり変化していない。また、試料中央部の C 濃度は黒鉛ルツボを使用しているため、溶湯保持時間と共に、1 wt% Ce 添加では 3.94 wt% から 4.20, 4.43 wt% に、0.5 wt% Ce 添加では 3.99 wt% から 4.11, 4.38 wt% へと、漸次高くなる傾向を示した。

次に、Ce 量を 3 水準に変化させ同じ残留 Ce 量に対して溶湯保持時間の球状黒鉛粒数に及ぼす影響を調べた。残留 Ce 量は、0.60, 0.45, 0.25 wt% の 3 水準で、真空および He 雰囲気下で溶解した場合の 1400°C における保持時間が 1 hr および 3 hr の黒鉛組織を Photo.2 に示す。なお、真空と He 雰囲気とはほとんど差がないため、その一例として 0.60 wt% の場合のみ両雰囲気を、他は He 下のみの結果を示した。どの水準の場合でも、保持時間が

Fig.4 Variation of residual cerium contents with holding time at 1400°C under vacuum in specimens treated with 1 wt% or 0.5 wt% Ce.

1 hr から 3 hr へと長くなるにつれて、球状黒鉛粒数が少し減少する傾向を示した。そして、この傾向は残留 Ce 量の水準が低くなるにしたがい、顕著となった。残留 Ce 量がほぼ同一であるにもかかわらず、このように、保持時間による球状黒鉛粒数の減少、すなわち、一種の経時減衰効果が生じたわけである。また、先述したように、溶解雰囲気の違い(真空か He ガス雰囲気)による減衰(fading)速度の差があまり認められなかった。Photo.3(a)は母合金 B-2, 20 g を Fig.2 の熱履歴で真空溶解し、1400°C で 3 hr

Photo.3 Increase of graphite nodule number by the treatment of hydrogen absorption. (a) 0.18 wt%, (b) 0.12 wt% Ce

0.59 wt% Ce, 1 hr, 50/mm² 0.56 wt% Ce, 1 hr, 57/mm² 0.46 wt% Ce, 1 hr, 60/mm² 0.25 wt% Ce, 1 hr, 66/mm²

0.57 wt% Ce, 3 hr, 40/mm² 0.57 wt% Ce, 3 hr, 41/mm² 0.46 wt% Ce, 3 hr, 34/mm² 0.24 wt% Ce, 3 hr, 29/mm²
(a) vacuum (b) He gas

Photo.2 Effect of melting atmosphere (vacuum or He gas) and holding time at 1400°C on graphite nodule numbers in specimens containing 0.60, 0.45 or 0.25 wt% Ce.

保持後冷却凝固した試料の黒鉛組織を示す。一方, Photo. 3(b)は Photo. 3(a)の試料の $\frac{3}{4}$ を粉碎し, これに 20 cc/min の流速で H_2 ガスを放流しながら常温で吸水素処理した後, Ar-10% H_2 雰囲気下で, 同じく Fig. 2 の熱履歴で再溶解し, 1400°C で 10 min 保持後冷却凝固した試料の黒鉛組織を示す。この試料の残留 Ce 量は, 前者の 0.18 wt% に対して, 0.12 wt% と著しく減少したのにもかかわらず, 著しい球状黒鉛粒数の増加を示した。

Photo. 4 は高周波真空溶解炉で母合金 B-2 を 20 g, 黒鉛ルツボに入れて加熱溶解し, 1600°C で 1 hr 保持後炉冷した試料の黒鉛組織を示す。この試料の残留 Ce 量は 0.23 wt% であるが, 冷却速度が速いにもかかわらず, Photo. 2 の 1400°C で 1 hr 保持し, 残留 Ce 量が 0.25 wt% であった試料に比べ球状黒鉛粒数の著しい減少が観察された。

最後に, 球状黒鉛の生成過程での Ce の挙動について調べた結果について述べる。Ce 処理によって生成する球状

Photo. 4 Graphite morphology in a specimen melted at 1600°C for 1 hr under vacuum.

黒鉛は, 一般的に, Mg 処理の場合とは異なり, ほとんどいわゆる二重構造を示すといわれている⁽³⁾が, このことは本研究においても確認された。そして, この二重構造の内側の黒鉛の大きさが, ほぼ 10~20 μ 程度と比較的小さいことは, 前報⁽¹⁾で示したように Ce から溶湯中に放出され形成したと思われる水素気泡の大きさが, ほぼ 10 μ 程度であったことから非常に興味深い。また, このような二重構造を示す球状黒鉛における E.P.M.A 観察結果から, Ce は往々にして内側の球状黒鉛内で比較的均一に濃化分布し, 外側の黒鉛部では基底よりその濃度は少し低くなる傾向を示した。**Photo. 5** はその一例を示す。また, Photo. 5(A)のように, 中心部において極めて Ce 濃度の高い介在物らしきものが検出される場合もまれにみられた。Lyubchenko ら⁽⁴⁾は二重黒鉛の内側の球状黒鉛部におけるような Ce の均一な濃化分布が, Ce 処理して生成する球状黒鉛内において常に認められると主張するが, 本研究では残留 Ce 量が 0.20 wt% 以上のようにかなり多い試料でも, 場合によっては内側の球状黒鉛内に Ce の濃化が認められないことも少なくない。特に, **Photo. 6** からわかるように, 残留 Ce 量が 0.04 wt% のように比較的少ない試料中の二重黒鉛部での Ce の濃化はほとんど観察されなかった。このことは, 球状黒鉛の生成過程で Ce が必ずしも球状黒鉛内に濃化するとは限らないことを示す。また, 試料上部によく見られたいわゆる雪状黒鉛は, その中心部にやはり大きさ 10~20 μ ぐらいの球状黒鉛組織をもつことが確認されたがこの部分では飯島らの報告⁽⁵⁾同様, Ce がほとんど濃化していないことがわかった。このような中心部の球状黒鉛は溶湯保持中に晶出浮上し, その後, その周りに黒鉛が析出し雪状黒鉛が生成したものと思われるが, 溶

Photo. 5 Distribution of Ce and Fe in the duplex nodular graphite in the specimen containing 0.45 wt% Ce.

(a) absorbed electron beam image, (b) Ce $L_{\alpha 1}$ image, (c) Fe K_{α} image

Photo.6 Distribution of Ce in a duplex nodular graphite in a specimen containing 0.04 wt% Ce.

(a) secondary electron beam image,
(b) Ce $L_{\alpha 1}$ image

湯保持中に生成したと思われる球状黒鉛において Ce の濃化が認められなかったことは、球状黒鉛の生成過程での Ce の挙動を考える際、極めて重要な問題を提起するものと思われる。Photo.7 は比較的残留 Ce 量の多い試料中で常に観察された網状組織についての E.P.M.A 観察結果を示す。明らかに、網状組織部で C および Ce が濃化していることが認められた。このことから、従来から網状黒鉛と称されてきた網状組織は Fe, C および Ce からなる 3 元共晶組織と考えるのが妥当であると思われる。なお、谷村ら⁽⁶⁾は Ce 処理した Ni-C 合金において、同じような網状の共晶組織を観察し、それが Ni-C (または Ni_3C)- Ni_5Ce 3 元共晶ではないかと推論している。

IV. 考 察

球状黒鉛鑄鉄の発見以来、黒鉛の球状化に及ぼす元素の

影響に関する研究は、極めて多くの研究者達によって行われてきた。それらの研究の結果、Ce に関しては

(1) Ce は臨界量 (0.02 wt%) 以上添加されると黒鉛を球状化する⁽³⁾。

他方では

(2) 過剰に添加されると逆に球状化を阻害する⁽⁴⁾ことはよく知られている。

さらに前報⁽¹⁾で著者らは

(3) Ce の黒鉛球状化作用は Ce の放出する水素気泡によるものであり、Ce 自身は球状化作用を示さない。

(4) 脱水素処理すると Ce の添加歩留まりが低下すること等を明らかにした。そして、これらの実験事実に対して、従来、いくつかの球状化機構が提唱されているが、それらの諸説の中で最も満足のゆく説明を与えるものは気泡説であると結論した。その詳細は前報⁽¹⁾を参照されたい。

本研究で得た結果は主として Ce を添加した場合の経時減衰効果 (fading) と Ce の分布に関するものである。したがって、以下ではこれらの点を中心に考察した。

まず、経時減衰効果について本実験で得られた主な結果は、

(1) Ce 処理においても時間の経過と共に Ce の黒鉛球状化能は減衰するが、その速度は Mg 処理に比べ、極めてゆっくりしている。

(2) その減衰速度は真空溶解を行っても、He ガス雰囲気中で溶解してもほとんど変わらない。

(3) Ce 処理時の経時減衰現象は残留 Ce 量が減少するときに起こるがそれだけではない。残留 Ce 量は一定でも時間の経過と共に減衰は起こる。

(4) Ce 処理の経時減衰速度は溶解温度が高いほど大きい。等である。

以上の結果を従来の研究成果と比べると、Ce 処理においても経時減衰効果が認められること、しかし、その減衰速度は Mg 処理の場合に比べて極めて緩慢であることは従来の研究者の報告⁽⁷⁾⁽⁸⁾と一致している。本研究においては

Photo.7 Distribution of C and Ce in net-like structures in a specimen containing 0.25 wt% Ce.

(a) photomicrograph, (b) C K_{α} image, (c) Ce $L_{\alpha 1}$ image.

さらに、この経時減衰効果は溶解雰囲気や圧力にあまり依存しないこと、铸铁中の化学組成の変化(特にC量の減少)によるものでもないこと、溶解温度が高いほど減衰しやすいこと、この減衰は残留 Ce 量の減少のみによるものではないことが明らかになった。これらの結果は、従来 Ce 処理における経時減衰効果は酸化その他の反応によって残留 Ce 量が減少するためと考えられていた⁽⁷⁾が、そのような考え方では説明できず、したがって経時減衰効果の機構としては不十分であることを意味している。それでは、これらの実験結果はどのような機構によって説明できるであろうか。著者らの提唱している気泡説からは次のように説明できる。Ce, Y, La および Ti, Zr 等の元素の際立った特徴は低温(室温)で大量の水素ガスを吸収し、高温になるとそれを放出するという性質をもつことである⁽¹⁾。したがって、室温で多量に水素を吸収した Ce が熔融铸铁中に添加されると多量の水素気泡が熔融铸铁中に放出されることになる。熔融铸铁中に放出された気泡は当然のことながら浮上する。浮上によって熔融铸铁の表面に達すると系から失われる。この時の浮上速度 U は

$$U = \frac{2r^2}{9\eta}(\rho_0 - \rho) \cdot g \quad (1)$$

で与えられる。ここで r は気泡の半径、 ρ , ρ_0 は気泡および熔融铸铁の密度、 η は熔融铸铁の粘性、 g は重力加速度である。この式を用いて気泡の浮上速度の概算を行うと、直径が 0.001~0.01 mm の気泡に対して、0.4~40 cm/hr の値を得る。この値は実際に観察される気泡の大きさが ~0.01 mm の大きさである⁽¹⁾ こととよく一致している。気泡の大きさがこの程度の大きさであると気泡は比較的最長い間、熔融铸铁中に存在することがわかる。さて、気泡が浮上することによって系外に失われると、熔融铸铁中の気泡量は減少する。Ce からの供給を無視すると気泡の濃度 C は時間 t の関数として次式で与えられる⁽⁹⁾。

$$C = C_0 \exp(-kt), \quad k = k_0 \frac{U}{h} \quad (2)$$

ここで、 C_0 は気泡の初期濃度、 h は熔融铸铁の深さ、 k_0 は比例定数である。このように考えれば本実験で得られた結果は次のように説明できる。まず、Ce 処理においてもその経時減衰効果が認められること、その減衰速度が Mg 処理の場合に比べて小さいことについてはどのように説明されるであろうか。経時減衰効果そのものの原因は、室温で多量の水素を吸収していた Ce が熔融铸铁中に添加されると、水素気泡は熔融铸铁中に気泡として放出され、その気泡は熔融铸铁中を浮上して系外に失われることにある。その際、Ce 処理の方が Mg 処理に比べて経時減衰速度が小さいのは次のように考えられる。すなわち、Mg は添加と同時に一挙に気化するため、その経時減衰の時間経過は式(2)で与えられる(式(2)が実験結果と合うことは Piaskowski の報告⁽¹⁰⁾を参照)のに対して、Ce はその水素との結合力が存在し、この結合力のため気泡は徐々に放

出される。このことが Ce と Mg の経時減衰速度に大きな差をもたらすものと思われる。この Ce と水素との間の結合の切断過程は圧力や溶解雰囲気にはほとんど依存せず、主として温度に依存することは明らかであり、このことは実験結果(2),(4)と一致している。なお、経時減衰速度の温度依存性についてはもう1つの原因も考えられる。それは式(1)中の粘性 η が次式にしたがって、温度が高くなるほど小さくなり、よって気泡の浮上速度が速くなることである。

$$\log \eta = \frac{A}{T} + B \quad (3)$$

ただし、 A , B は定数。また、経時減衰効果の原因を Ce からの水素気泡の放出と、その浮上消失にあると考える限り、経時減衰が残留 Ce 量の減少と共に進行すること、残留 Ce 量が一定でも時間の経過と共に起こることは明らかと思われる。なお、最後に、経時減衰の過程が本質的に非平衡の過程であることを指摘しておこう。もし熔融铸铁中の気泡の濃度が溶解雰囲気との平衡で決まるものであれば真空溶解の場合には熔融铸铁中の気泡量は直ちに低下し、球状黒鉛は生成されないはずであるが、実験結果はそうになっていない。経時減衰速度が圧力や溶解雰囲気に依存しないことは、この過程(したがって、球状黒鉛生成の過程)が本質的に非平衡の過程であることを示している。

次に Ce の分布について本実験で得られた主な結果は、

(1) 残留 Ce 量の比較的多い試料中の二重黒鉛において、内側の球状黒鉛部に Ce が濃化し一様に分布する場合が多い。一方、一重の球状黒鉛それに比較的小さい残留 Ce 量の少ない試料中の二重黒鉛の内側の球状黒鉛部では、Ce の均一な濃化は認められない。

(2) 雪状黒鉛の中心部の球状黒鉛のように溶湯保持中に形成浮上したと思われる球状黒鉛部では Ce が濃化し一様に分布することはない。

(3) 球状黒鉛の中心部のみ Ce が濃化することはほとんどないが、しかし皆無ではなく、時には認められる。

(4) 残留 Ce 量の多い(0.20 wt% 以上)試料中によくみられる網状組織のところに Ce が濃化する。

といったものである。以上のような本実験の結果は従来の他の研究者の結果と比べると本質的な差があるとは思われない。従来の研究者の中に Ce は球状黒鉛の中に濃化しているという報告^{(11)~(13)}と、逆に球状黒鉛の中には濃化することはないという報告^{(6)(14)~(16)}がありまちまちである。このように研究者によって結果が異なるのは、単にオートラジオグラフィー⁽⁶⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾、X線回折⁽¹⁶⁾、E.P.M.A⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾ ということに用いた技術が異なることに起因するものではない。なぜならば、同じ技術を用いても異なった結果となっているからである。このような球状黒鉛中の Ce の分布に関する観察結果の相違は本実験の結果からすると、残留 Ce 量に深い関係があるものと思われる。Ce は熔融鉄中には溶け易いが固体鉄中には溶け難い。このことは冷却

凝固過程で Ce が融液より漸次排出される可能性を示す。したがって、水素気泡中に黒鉛が晶出し球状黒鉛が形成される過程で融液より排出される Ce が球状黒鉛中に混入することも十分推測される。その確率は残留 Ce 量が多い場合程、高くなるであろう。水素気泡中に Ce が排出されない場合には球状黒鉛中の Ce の濃化が認められないことになる。このことは本実験結果(2)によって裏付けされると思われる。いずれにせよ、球状黒鉛の生成過程で常に Ce が球状黒鉛に濃化し一様に分布するとは限らないようである。Ce の分布についての実験事実がこのようである限り、球状黒鉛の中心部に Ce が濃化すること(まれにみられる中心部での Ce 介在物の混在については別報⁽¹⁷⁾を参照)や、均一に濃化分布することを実験的裏付けとする核説や吸着説は否定的なものとなった。また、このような説では Ce 処理における経時減衰効果についての本実験の結果を説明することはできないと思われる。したがって、これらの諸説を黒鉛球状化説として受け容れることはできない。これに対して、気泡説は経時減衰効果も説明できること、また、その裏付けとなる実験結果として、吸水素処理による著しい球状黒鉛粒数の増加などが挙げられる。

V. 結 論

本研究においては Ce 処理における経時減衰効果と Ce の分布についての実験を行い、次のような結果を得た。

(1) Ce 添加による球状黒鉛の生成においても経時減衰効果が認められ、この過程は次のような特徴をもっている。

(i) Ce 処理の経時減衰速度は Mg 処理のそれに比べてずっと小さい。

(ii) その減衰速度は圧力および溶解雰囲気(真空溶解か He ガス雰囲気下での溶解か)にはほとんど依存しない。また、鑄鉄の化学組成(主として C 濃度)にも依存しない。

(iii) 経時減衰は残留 Ce 量が減少するときにも起こるが、さらに残留 Ce 量が一定のときでも時間の経過と共に起こる。

(iv) 減衰速度は溶解温度が高い程大きい。

(2) Ce が球状黒鉛内に濃化するかどうかは条件によって変わる。

(i) 残留 Ce 量の比較的多い試料中の二重黒鉛の内側の

球状黒鉛部に Ce が濃化し一様に分布する場合が多いが、一重の球状黒鉛、それに比較的残留 Ce 量の少ない試料中の二重黒鉛の内側の球状黒鉛内では Ce の均一な濃化はあまり認められない。

(ii) 球状黒鉛の中心部にのみ Ce が濃化することは極めてまれである。

(iii) Ce は残留 Ce 量の多い(0.20 wt% 以上)試料中の網状組織のところに濃化している。

(3) Ce 処理における経時減衰効果と Ce の分布についての本実験の結果と従来の結果を比較検討し、従来の説ではこれらの実験事実が説明できないことを明らかにした。さらに著者らの提唱する気泡説によって、これらの実験結果の説明を試みた。

終わりに、本実験の遂行にあたり協力いただいた木山徹工学修士(現在、日立造船㈱)に深謝する。

文 献

- (1) 張 博, 山本 悟, 川野 豊, 尾崎良平: 金属学会誌, **41**(1977), 464.
- (2) 井川克也: 鑄物, **33**(1961), 9, 635.
- (3) H. Morrogh and W. J. Williams: J. Iron and Steel Inst., **158**(1948), 306.
- (4) A. P. Lyubchenko and M. V. Mozharov: Russ. Cast. Prod., (1971), 224.
- (5) 飯島史郎, 奥本武臣: 鑄物, **38**(1966), 4, 277.
- (6) 谷村 潤, 松田公扶, 和栗真次郎: 鑄物, **33**(1961), 4, 260.
- (7) N. A. Moronova, O. A. Mogilevtsev and M. Z. Graifev: Russ. Cast. Prod., (1963), 163.
- (8) N. A. Moronova, Yu. N. Taran, V. T. Kalinin and Yu. S. Akhmatov: *ibid.*, (1968), 531.
- (9) Yu. N. Levchenko: *ibid.*, (1968), 34.
- (10) J. Piaskowski: Prace Instytutu Odlewnictwa, (1962) (4/61).
- (11) M. Hillert and Y. Lindblom: J. Iron Steel Inst., **176**(1954), 388.
- (12) A. P. Lyubchenko, D. G. Sherman and M. V. Mozharov: Russ. Cast. Prod., (1963), 280.
- (13) Yu. N. Taran, I. E. Lev, G. E. Belai and A. I. Yatsenko: *ibid.*, (1965), 358.
- (14) W. A. Spindler and R. A. Flinn: Trans. A. F. S., **70**(1962), 1017.
- (15) 奥本武臣, 飯島史郎: 鑄物, **35**(1963), 12, 728.
- (16) A. E. Krivosheev, I. E. Lev, L. S. Rudnitskii and G. E. Belai: Russ. Cast. Prod., (1964), 314.
- (17) 山本 悟, 張 博, 川野 豊, 尾崎良平, 村上陽太郎: Metal Science, **9**(1975), 360.