



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

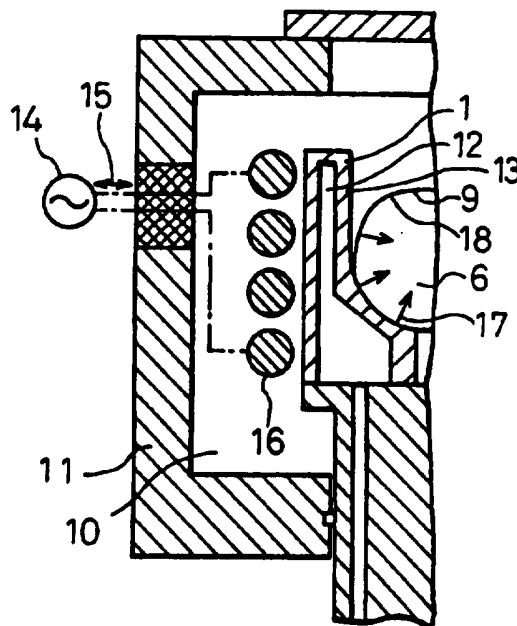
<p>(51) 国際特許分類6 G01N 33/20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/28729</p> <p>(43) 国際公開日 1996年9月19日(19.09.96)</p>																							
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00650 (22) 国際出願日 1996年3月14日(14.03.96)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr><td>特願平7/54810</td><td>1995年3月14日(14.03.95)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平7/66592</td><td>1995年3月24日(24.03.95)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平7/142456</td><td>1995年5月18日(18.05.95)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平7/121786</td><td>1995年5月19日(19.05.95)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平8/12369</td><td>1996年1月29日(29.01.96)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平8/12370</td><td>1996年1月29日(29.01.96)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平8/21272</td><td>1996年2月7日(07.02.96)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平8/21273</td><td>1996年2月7日(07.02.96)</td><td>JP</td></tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 梅沢一誠(UMEZAWA, Kazushige)[JP/JP] 植森龍治(UEMORI, Ryuji)[JP/JP] 藤 健彦(TOH, Takehiko)[JP/JP]</p>	特願平7/54810	1995年3月14日(14.03.95)	JP	特願平7/66592	1995年3月24日(24.03.95)	JP	特願平7/142456	1995年5月18日(18.05.95)	JP	特願平7/121786	1995年5月19日(19.05.95)	JP	特願平8/12369	1996年1月29日(29.01.96)	JP	特願平8/12370	1996年1月29日(29.01.96)	JP	特願平8/21272	1996年2月7日(07.02.96)	JP	特願平8/21273	1996年2月7日(07.02.96)	JP	<p>竹内栄一(TAKEUCHI, Eiichi)[JP/JP] 〒299-12 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP) 鈴木節雄(SUZUKI, Tokio)[JP/JP] 千葉光一(CHIBA, Koichi)[JP/JP] 近藤裕之(KONDO, Hiroyuki)[JP/JP] 小野昭紘(ONO, Akihiro)[JP/JP] 〒211 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Kanagawa, (JP) 淵上勝弘(FUCHIGAMI, Katsuhiko)[JP/JP] 若生昌光(WAKOH, Masamitsu)[JP/JP] 〒870 大分県大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式会社 大分製鐵所内 Oita, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平7/54810	1995年3月14日(14.03.95)	JP																							
特願平7/66592	1995年3月24日(24.03.95)	JP																							
特願平7/142456	1995年5月18日(18.05.95)	JP																							
特願平7/121786	1995年5月19日(19.05.95)	JP																							
特願平8/12369	1996年1月29日(29.01.96)	JP																							
特願平8/12370	1996年1月29日(29.01.96)	JP																							
特願平8/21272	1996年2月7日(07.02.96)	JP																							
特願平8/21273	1996年2月7日(07.02.96)	JP																							

(54) Title : DEVICE FOR EVALUATING CLEANLINES OF METAL AND METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 金属の清浄度評価装置およびその方法

(57) Abstract

In order to rapidly and inexpensively evaluate cleanliness of a metal with a good representativeness when an amount, composition and the like of non-metallic inclusion particles existent in a metal and leading to defective products are to be evaluated based on samples picket up during the manufacture of the metal, an amount of non-metallic inclusion is identified by levitation melting metallic pieces for a predetermined period of time by means of a cold crucible levitation melting device, discharging non-metallic inclusion particles existent in the metal to a melting body surface, and measuring or analyzing amounts of elements, which constitute the non-metallic inclusion particles, by subjecting a curved and non-flat surface of a sample after solidification to direct analysis, which is performed based on a fluorescent X-ray analyzing method using an energy dispersion type spectrometer, and other chemical or physical measurement.



(57) 要約

本発明は、製品欠陥につながる金属中に存在する非金属介在物粒子の量や組成等を、金属の製造過程で採取したサンプルにより評価する際、金属の清浄度を代表性良く、迅速かつ安価に評価できるために、コールドクルーシブル浮揚溶解装置により金属片を一定時間浮揚溶解し、該金属片内に存在する非金属介在物粒子を溶融体表面に排出させ、凝固後の湾曲かつ非平滑であるサンプル表面を、エネルギー分散型の分光器を用いる蛍光X線分析法による直接分析、およびその他の化学的または物理的測定により、非金属介在物粒子を構成する元素量の計測、または分析により、非金属介在物量を同定することを特徴とする。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AU	オーストラリア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GE	ジョージア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BH	バーレーン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
CA	カナダ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CC	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IN	インド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KR	韓国	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国					VN	ベトナム

明 細 書

金属の清浄度評価装置およびその方法

技術分野

本発明は、金属中の非金属介在物に関し、例えば鋼中から迅速に表面部に排出させ、表面に集積する非金属介在物を物理的または化学的に検出し、その総量評価としてまたは主成分別粒度分布評価として金属中に存在する非金属介在物の割合を精度よく求める金属の清浄度評価装置およびその方法に関する。

背景技術

金属として鋼の場合を例示して以下に説明する。鋼内に存在する非金属介在物粒子、例えば、アルミキルド鋼の場合には、鋼中の酸素と添加したアルミニウムとが反応して生成するアルミナ系介在物、製鋼スラグに起因するライム・シリカ等含むスラグ系介在物、連続 casting 時の casting 潤滑剤に起因するパウダー系介在物等は、薄板・線材等の圧延成形時の中間製品あるいは最終製品において、疵や破損等の欠陥につながるため種々の方法で評価することが、品質管理としてなされている。

一方、欠陥が製品において発見される場合、材料は種々の工程を経て製造されて、最終段階で屑化することはコスト的にも大きな問題となる。そのため、品質作り込みの早期段階で品質評価が加えられることが望まれる。特に、介在物の存在は、金属の精錬・凝固段階で決定されるために、従来より種々の評価技術が実施されてきた。

金属の中でも、鋼の介在物の評価技術は、例えば第3版鉄鋼便覧

Ⅱ 製鉄・製鋼（日本鉄鋼協会編、昭和54年10月15日丸善発行）に述べられているが、鋼中の酸素濃度に基づくトータル酸素（T [O]）法、大型介在物を評価するために用いられる電解抽出によるスライム法、金属の断面を拡大観察し、介在物を評価する顕微鏡法等が知られている。これらの技術は一般に第1表に示すように、それぞれの特徴から調査対象となる介在物の種類や大きさ等に制約があり、また評価法によっては時間がかかることが問題となっている。

また、製品の欠陥を予測するための中間製品の情報としては十分でないことも知られている。すなわち、第1表に示すように、従来の手法では評価サンプルが中間製品の品質を十分に代表しない、サンプルの評価に長時間を要し、または、EB（電子ビーム溶解）法のように溶解中のスーパーヒートが大きすぎる方法では評価中に介在物の変質する等の問題があった。

また、スライム法は比較的精度の良い方法として広く用いられているが、約1kgの試料全体を電解するために、数日から数10日という極めて長い時間が必要となっている。

また、少量の金属サンプルにより評価を行う場合には、多量の金属の一部の金属片サンプルを評価することになるため、金属全体の清浄度を厳密に評価するには多数のサンプルを同一金属片から採取する必要があり、評価の迅速化を妨げることになっていた。

第 1 表

名称	介在物粒径	評価量 所要時間	その他
顕微鏡	40 μ m 以下	100箇所 25mm ² 数日	
T [O]	—	—	
スライム	40 μ m 以上	数 kg 数日～数10日	
EB	200 μ m 以下	2 g (数個) 1日	減圧のため 成分蒸発
本発明	制限無	数 100 g ～数 kg 10分程度	Ar大気圧で 成分蒸発無

一方、EB法と溶解手法は異なるが、同じ溶解抽出法として考えられる方法にコールドクルーシブル法を用いた誘導溶解抽出法が考えられる。すなわち、EB法の高温溶解とそれによる介在物変質、少量の評価ボリュームによる代表値としての不十分さ等の欠点を解消するものである。このコールドクルーシブル浮揚溶解法で調製した試料表面の介在物を測定する方法としては、例えば“Evaluation of alloy cleanness in superclean materials” K.C.Mills et al., Turkdogan Symposium Proceedings, pp.105-112 (1994)の文献に記載された表面介在物を走査電子顕微鏡で観察する方法がある。しかし、この文献はコールドクルーシブルそのものの特性によって評価方法としての問題点を指摘しているのみで、工業的に安価かつ迅速に、金属表面の広い範囲の非金属介在物の評価する方法のものではない。

第1(a)図および第1(b)図はコールドクルーシブルの装置の要部の説明図で、第1(a)図は平面の説明図、第1(b)図は第1(a)図のイーイ縦断面の説明図である。図中1(1-1, ...

1 - 8) は坩堝を形成している例えば 8 ヶの、内部が水冷された銅製のセグメントで、複数のほぼ等間隔の位置に介装するスリット 3 の間隔で互に近接して配設されて、坩堝を形成している。図中 2 は高周波コイルで、坩堝を取り巻いて配設されている。

第 2 (a) 図および第 2 (b) 図はコールドクルーシブルの作用の説明図である。高周波コイル 2 に矢印 5 方向の高周波電流が流れると、セグメント 1 の高周波コイル 2 側には矢印 6 - 1 方向の誘導起電力が発生する。しかしセグメント 1 はスリット 3 により相互に隔てられているために、誘導電流は隣接した他のセグメントには流れないで、セグメント 1 の高周波コイルの反対側に、矢印 6 - 2 方向の誘導電流となって流れる。図中 4 は金属試料である。金属試料 4 には、矢印 6 - 2 方向の誘導電流によって渦電流が矢印 7 方向に流れる。この矢印 7 方向の渦電流によって金属片 4 は加熱され熔融する。この際、熔融した金属 4 には矢印 7 方向の渦電流が流れているため、セグメント 1 に流れている矢印 6 - 2 方向の誘導電流によって斥力 8 が金属の中心方向に働き、この斥力 8 によって熔融金属 4 はセグメント 1 とは非接触に浮揚状態に保たれる。

コールドクルーシブル法では、非酸化性雰囲気中で金属試料を浮揚溶解し、浮揚溶湯を保持する。この保持の間に金属試料内の非金属介在物は第 2 (b) 図の 9 の如くに溶湯表面に排出される。一定時間保持後にコイルに流す電流を切断すると、非金属介在物を表面に集積せしめた状態で溶湯は凝固する。凝固体の表面に集積したこの非金属介在物を測定することによって、金属片の清浄度を評価する。

金属片の内部に散在する非金属介在物を測定する従来の方法では、測定が煩瑣であり測定に長時間を要していたが、コールドクルーシブル法では非金属介在物は凝固体の表面に集積しているために、

表面に集積した非金属介在物の測定は簡易であり、かつ短時間に行うことができる。また散在して金属中に存在する非金属介在物を測定する従来の方法では、試料が極めて小さく、鋼の代表値とするには不正確であった。一方、コールドクルーシブル法では、数grから数kgの金属片を一度に浮揚溶解することができるため、従来よりも試料の量が多く、鋼の代表値として従来よりも正確な評価が可能となる。

発明の開示

上述の従来より課題となっていたように、金属片の製品品質に対応する中間製品の品質を迅速に評価できれば、コスト・時間の問題を大幅に改善できることに注目して、本発明はなされたものである。

すなわち、本発明は、中間製品の品質評価における評価サンプルの代表性の問題、測定時間・コストの問題および介在物の変質しない状態で把握する等の課題を解決することを目的とする。また、コールドクルーシブル処理のみを単純に実行し、サンプル表面に非金属介在物を集めただけでは、前記報告にあるように顕微鏡を用いて表面を調査し、個数をカウントするなど時間がかかり、所期の目的を達成することはできない。

本発明は上記の目的を達成するために、コールドクルーシブルによる非金属介在物を、分析に最も有利な位置に集合させ、全量測定を効率よく実施できる装置および方法を提供するものである。

本発明の要旨は次のとおりである。

(1) 曲率を有する底面と上部へ徐々に広がる傾斜面を有する側壁面からなり、かつ半径方向のスリットを介装した水冷金属坩堝と、前記水冷金属坩堝の側壁面から中心方向に向かう斥力を発生させ

て金属を浮揚しながら溶解する高周波電流を導通する誘導コイルと、非酸化性雰囲気である収納容器とにより構成される金属の浮揚溶解装置と、前記浮揚溶解装置中で溶解・凝固され金属表面の特定箇所に非金属介在物を集合させた金属を前記浮揚溶解装置から取り出し分析装置に移送するためのハンドリング装置と、集合した前記非金属介在物を分析するための装置からなることを特徴とする金属の清浄度評価装置。

(2) 周方向に分割されたセグメントで構成され上面が開放、下面が閉塞された水冷金属坩堝と、それを取り囲むように配置された高周波電流を導通する誘導コイルと、非酸化性雰囲気容器により構成される金属の浮揚溶解装置と、前記浮揚溶解装置により溶解・凝固した金属を前記水冷金属坩堝より取り出しかつ移動させ、所定の分析位置に金属をセットできるハンドリング装置と、前記金属表面の集合した非金属介在物を分析するエネルギー分散型蛍光X線装置からなることを特徴とする(1)記載の金属の清浄度評価装置。

(3) 周方向に分割されたセグメントで構成され上面が開放、下面が閉塞された水冷金属坩堝と、それを取り囲むように配置された高周波電流を導通する誘導コイルと、非酸化性雰囲気容器により構成される金属の浮揚溶解装置と、前記浮揚溶解装置により溶解・凝固した金属を該水冷金属坩堝より取り出しかつ搬送させ、所定の処理装置に搬送できる金属の搬送装置と、前記処理装置により溶解・凝固した金属表面に濃縮した非金属介在物を抽出する酸溶解または電解装置からなることを特徴とする(1)記載の金属の清浄度評価装置。

(4) 周方向に分割されたセグメントで構成され上面が開放、下面が閉塞された水冷金属坩堝と、それを取り囲むように配置された熔融金属を浮揚溶解しつつ内部に、前記熔融金属表面で坩堝壁に沿

って、上方へ移動する推力を付与する高周波 3 相交流電流を導通する誘導コイルと、非酸化性雰囲気気容器により構成される金属の浮揚溶解装置と、前記浮揚溶解装置により溶解・凝固した金属上面の集合した非金属介在物を分析する輝度差面積換算装置からなることを特徴とする (1) 記載の金属の清浄度評価装置。

(5) 誘導コイルに流す電流を供給する装置が、単相交流電流であることを特徴とする (1) 記載の金属の清浄度評価装置。

(6) 坩堝の内面の形状が、鉛直軸を対称軸とする回転体を対称面で半分に切断した底部形状とその対称面と同一もしくは上拡がりの相似水平断面形状をもつ円錐台の上部形状を有することを特徴とする (2) から (4) のいずれかに記載の金属の清浄度評価装置。

(7) 坩堝の内面の底が、内面の直径の 90% 以上の底面が平面状に形成されていることを特徴とする (2) から (4) のいずれかに記載の金属の清浄度評価装置。

(8) 浮揚溶解装置により金属片を一定時間浮揚溶解し、前記金属片内に存在する非金属介在物を溶融体表面に排出させ、凝固後の湾曲かつ非平滑である金属表面を、エネルギー分散型の分光器を用いる蛍光 X 線分析法により直接分析して、非金属介在物を構成する元素量を計測し、非金属介在物量を同定することを特徴とする金属の清浄度評価方法。

(9) 浮揚溶解装置により金属片を一定時間浮揚溶解し、前記金属片内に存在する非金属介在物を溶融体表面に排出させ、凝固後の湾曲かつ非平滑である金属を、溶解時の最上点と最下点を結ぶ軸を中心に間欠または連続的に回転させ、金属表面をエネルギー分散型の分光器を用いる蛍光 X 線分析法により直接分析して、非金属介在物を構成する元素量を計測し、種類別あるいは起源別の非金属介在物量を同定することを特徴とする (8) 記載の金属の清浄度評価方

法。

(10) 浮揚溶解装置により金属片を一定時間浮揚溶解し、前記金属片内に存在する非金属介在物を溶融体表面に排出させ、凝固後の金属表面を酸溶液による溶解または水溶液系溶液、非水溶液系溶液中で電解し、非金属介在物を抽出ろ過し、ろ過した非金属介在物を秤量・分析あるいは粒度別に分離した後に秤量・分析することを特徴とする金属の清浄度評価方法。

(11) 金属内の非金属介在物を浮揚溶湯の表面に集積せしめる浮揚溶湯の保持時間 t (秒) が、下記(1)式の範囲である事の特徴とする(10)記載の金属の清浄度の評価方法。

$1 \leq t / \sqrt{(30 d)} \leq 20 \dots \dots (1)$ 但し d は坩堝の最大内径 (mm)

(12) 溶湯の頂部の表面に集積した非金属介在物の測定が、金属試料を浮揚溶融させた後で高周波電流を切断し、冷却中の金属試料の表面と非金属介在物の輝度の差を CCDカメラで撮像し、この映像を画像処理して非金属介在物の島状の占有面積を測定することを特徴とする金属の清浄度の評価方法。

(13) $t / \sqrt{(30 d)}$ (t : 浮揚溶湯の保持時間 (秒)、 d : 坩堝の最大内径 (mm)) を変えて浮揚溶解処理を行い、各 $t / \sqrt{(30 d)}$ 毎に最大頻度で発生する非金属介在物の直径 L を調査して $t / \sqrt{(30 d)}$ と L の関係を予め把握しておき、他の金属の清浄度の評価に際しては、 $t / \sqrt{(30 d)}$ を所望の値に選定して該他の金属の浮揚溶解処理を行い、この選定した $t / \sqrt{(30 d)}$ で前記他の金属において最大頻度で発生する非金属介在物の直径 L は予め把握した関係と同じであるとして推定し、前記他の金属における直径が L の非金属介在物の発生量 N を測定し、この N を前記他の金属の清浄度として評価することを特徴とする(11)記載の金属の清浄度の評

価方法。

(14) 該他の金属における直径が L 以上の L_1, L_2, \dots の非金属介在物の発生量 N_1, N_2, \dots を測定し、この N_1, N_2, \dots を該他の金属の清浄度として評価することを特徴とする(13)記載の金属の清浄度の評価方法。

(15) 排出された非金属介在物のうち最大径のものから10個以上の粒子を選択し、極値統計法により該金属片を採取した金属中に存在する最大粒径の非金属介在物径を推定することを特徴とする(10)記載の金属の清浄度評価方法。

図面の簡単な説明

第1(a)図はコールドクルーシブル装置の要部の説明図であり、第1(b)図は第1(a)図のイーイ縦断面図である。

第2(a)図はコールドクルーシブルの作用の説明図で、第2(b)図は第2(a)図の縦断面図である。

第3図はコールドクルーシブルの装置の坩堝形状を示す説明図である。

第4図は高周波電流と渦電流の流れを示す説明図である。

第5図は浮揚溶解保持時間と非金属介在物排出率の関係を示す図である。

第6図は浮上非金属介在物の表面深さにおける存在割合を示す図である。

第7(a)図は定常の浮揚溶解中の浮揚溶湯の表面に集積した非金属介在物の移動を説明する図であり、第7(b)図はコイル通電を中止した時の表面の非金属介在物の存在位置を示す図である。

第8図は3相交流のコールドクルーシブルの装置を示す図である。

第9図は溶融金属に作用する電磁力と表面張力等の関係を示す図である。

第10図は表面電解法による母材と浮揚溶解材との非金属介在物分布を示す図である。

第11図は浮揚溶解のサンプル採取位置を示す図である。

第12図は実施例に使用した浮揚溶解用坩堝の大きさ例を示す図である。

第13(a)は、実施例1のアルミナ分析結果とトータル酸素濃度の相関を示す図であり、第13(b)は、製品欠陥と非金属介在物指数との関係を示す図であり、第13(c)は、実施例3のアルミナ分析結果とトータル酸素濃度の相関を示す図である。

第14図はCaO分析結果とスライム法による分析結果の相関を示す図である。

第15図はコールドクルーシブル溶解材の抽出非金属介在物個数と従来のスライム抽出介在物個数との関係を示す図である。

第16図は非金属介在物粒径と非金属介在物個数の割合の関係を示す図である。

第17図は鉄試料中の非金属介在物の評価例を示す図である。

第18図は坩堝最大内径が30mmのコールドクルーシブルによる非金属介在物粒子の発生状況を示す図である。

第19図は坩堝最大内径が100mmのコールドクルーシブルによる非金属介在物粒子の発生状況を示す図である。

第20図は第18図とは異なる連続铸造铸片における非金属介在物粒子の発生状況を示す図である。

第21図は第3表の凝固後の島状占有率と非金属介在物量との関係を示す図である。

第22図は、基準電流の80%に減じて凝固させた第3表の電流切

断後から15秒後の非金属島状占有率と非金属介在物量との関係を示す図である。

第23図は、基準電流の90%に減じて凝固させた第3表の電流切断後から15秒後の非金属島状占有率と非金属介在物量との関係を示す図である。

第24図は表面電解法による非金属島状占有率と非金属介在物量との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明では、サンプルの非金属介在物の全量検出を効率よく行うため、排出する非金属介在物の集合をサンプルの最適位置にコントロールすべく浮揚溶解するものである。このことによって、排出し集合した位置を、簡便にして迅速にエネルギー分散型蛍光X線装置の分析可能な適正な位置にセットすることを可能とする。その位置としては、サンプル表面部の上面の中央部付近に集合できる場合には、この位置にX線視野に合わせることができ、また、側面の表面部の中央部に集合する場合には、X線源を回転することによって、集合した非金属介在物を効率よく分析することを可能とする。本発明の特徴とする点は、代表性良く安価かつ迅速に、金属の清浄度評価ができることである。

以下、本発明の方法の具体的構成を、第3図を参照しながら以下に示す。

非酸化雰囲気として、不活性ガスあるいは減圧の雰囲気10を制御できる容器11内に、第2(a)図に示すような周方向に分割された金属セグメント1で構成され、上面が開放、下面が閉塞された水冷12を有する金属坩堝(コールドクルーシブル)13を配置する。坩堝の形状については、底面が曲率を有し、側壁面が上方に内径が拡大

する傾斜を有する形状であればよい。坩堝は高周波発信機14で与えられる高周波電流15が流される水冷コイル16によって取り囲まれている。対象となる予め重量を測定した金属サンプル6を、前記坩堝内に置き、コイルに電流を流すと、発生した電磁力17により熔融金属6は水冷金属坩堝13内で浮揚する。この時の高周波電流および誘導電流の流れの説明図が第4図であり、高周波コイルに高周波電流が流れると、セグメントの高周波コイル側には誘導起電力5が発生する。しかしセグメントはスリットにより相互に隔てられているために、誘導電流は隣接した他のセグメントには流れないで、セグメントの高周波コイルの反対側に、誘導電流となって流れる。金属試料には、誘導電流によって渦電流7が流れる。この渦電流7によって金属片は加熱され熔融する。この際、熔融した金属には渦電流が流れているため、セグメントに流れている誘導電流によって斥力8が金属の中心方向に働き、この斥力8によって熔融金属はセグメントとは非接触に浮揚状態に保たれる。この時、坩堝の内部が下方になるに従い断面積が小さくなる形状であるため、下方ほど金属には強い電磁力が作用することになる。従って熔融時には、第9図に示すような電磁力17と表面張力19および重力20のバランスが起こり、熔融金属は坩堝内で浮揚する。非金属介在物は熔融金属より比重が軽くかつ誘導された電磁力が熔融金属を内側に押す力に対する反作用が非金属介在物に作用し、非金属介在物と熔融金属間には界面張力が存在するため、浮揚体外周18に排出される。一定時間保持後、コイルに流す電流を切断すると、熔融金属は凝固し、非金属介在物は浮揚体表面に集合する。

本発明は、表面に排出された非金属介在物を、迅速に評価できる位置に集合させる発明および凝固後の非平滑な表面上に存在する非金属介在物の量・組成・径分布を迅速に求めるための発明で構成さ

れる。

本発明の特徴である排出した非金属介在物量を評価する方法は、コールドクルーシブル浮揚溶解装置により金属片を一定時間浮揚溶解し、該金属片内に存在する非金属介在物を溶融体表面に排出させ、さらに表面に排出された非金属介在物を集合させ、浮揚溶解・凝固後のサンプル表面をエネルギー分散型分光器を有する蛍光X線分析法により直接分析して、非金属介在物を構成する元素量を計測し、非金属介在物量を同定することを特徴とする金属の清浄度評価方法にある。

コールドクルーシブル浮揚溶解装置により浮揚溶解・凝固された試料表面は湾曲かつ非平滑である。さらに試料表面に排出させた非金属介在物は、島状に不均一にサンプル表面に存在する。このような状況で存在する非金属介在物を迅速かつ簡便に分析するために、本発明においては、蛍光X線分析装置にエネルギー分散型分光器を用い、比較的広い領域（数mmφ、好ましくは10mmφ以上）を測定するものである。また、凝固した試料の全表面を分析することにより、より詳細かつ精度良く非金属介在物を分析することができる。本発明は金属表面に浮上した非金属介在物を分析することにより金属全体の非金属介在物の量を代表表示することができる。

本発明の他の特徴である排出した非金属介在物介在物の量・組成・径分布を分析する方法は、コールドクルーシブル浮揚溶解装置により金属片を一定時間浮揚溶解し、金属片内に存在する非金属介在物を溶融体表面に排出させ、さらに表面に排出された非金属介在物を集合させる。その後、浮揚溶解・凝固後のサンプル表面を酸溶液あるいはハロゲン・アルコール溶液（例えば臭素メタノール溶液）による溶解、あるいは水溶液系溶液（例えば、10%塩化第一鉄溶液、クエン酸ナトリウム溶液）、または非水溶液系溶液中（例えばア

セチルアセトン溶液)で電解し、非金属介在物を抽出ろ過し、ろ過した非金属介在物を秤量・分析あるいは粒度別に分離した後に秤量・分析することを特徴とする金属の清浄度評価方法である。

さらに、本発明は、金属について $t/\sqrt{(30 d)}$ (t : 浮揚溶湯の保持時間(秒)、 d : 坩堝の最大内径(mm))を変えてコールドクルーシブル処理を行い、各 $t/\sqrt{(30 d)}$ 毎に最大頻度で発生する非金属介在物の直径 L を調査し、 $t/\sqrt{(30 d)}$ と L (不純物粒子の直径) の関係を予め把握する。次に、他の金属の清浄度の評価に際しては、 $t/\sqrt{(30 d)}$ を所望の値に選定して他の金属のコールドクルーシブル処理を行う。この選定した $t/\sqrt{(30 d)}$ で該他の金属において最大頻度で発生する非金属介在物の直径 L は前記金属の場合と同じであるとして、該他の金属における径が L の非金属介在物の発生量 N を測定し、 N を該他の金属の清浄度として評価することを特徴とする金属の清浄度の評価方法である。また本発明は、他の金属における直径が L 以上の L_1, L_2, \dots の非金属介在物の発生量 N_1, N_2, \dots を測定し、この N_1, N_2, \dots を該他の金属の清浄度として評価することを特徴とする金属の清浄度の評価方法である。

凝固後の金属表面を顕微鏡等により拡大観察し、非金属介在物を径が最大のものから統計的に意味のある個数すなわち最低10個以上望ましくは40個以上のものを選び、極値統計紙にプロットし、最大粒径の粒子を推定する。この極値統計紙については、例えば、グンベル著極値統計学(生産技術センター新社刊、昭和53年6月15日第5版)に詳しく述べられている。概略としては、本手法の場合例えば以下のような手順となる。金属を溶解し、抽出した非金属介在物を顕微鏡で拡大・写真撮影し、10箇所以上望ましくは40視野内の最大介在物粒径を測定する。その後、測定した個数の非金属介在物を

小さい順番に並べ換え、累積分布関数値を算出し、極値確率紙にプロットする。次に回帰式を算出し、最大非金属介在物粒径を予測する。本発明の方法により、代表性良く安価かつ迅速に、金属の清浄度評価ができる。

坩堝は、前述のような形状で、例えば公知の（例えば、第 129・130回西山記念技術講座：電磁力を利用したマテリアルプロセッシング、平成元年 4 月 28 日、社団法人、日本鉄鋼協会発行）バッチ型あるいは浮揚溶解型と呼ばれる上面が開放され、下面が閉塞されたものである。

第 5 図は試料中のアルミナの排出率と浮揚溶解保持時間の関係を示す図で、この図よりコールドクルーシブル浮揚溶解法では、数 10 g から数 kg 程度の試料を浮揚溶解するが、100 g の金属片を用いた本発明者らの実験結果から、第 5 図に示すように 3 分以上溶解を保持すると試料中の非金属介在物の約 80% が排出され、溶解保持時間をそれ以上長くしても排出率は変わらない。本発明者らの実験結果より、表面に排出された非金属介在物や不純物は、表層約 30 μ m 深さの中にその殆どが存在する。（第 6 図参照）一方、X 線の透過率は鉄で約 100 μ m 程度、非金属介在物の代表であるアルミナで数 10 μ m 程度である。そこで、排出された非金属介在物が存在する領域だけを直接測定するには、本発明のように蛍光 X 線分析法を適用することが最も効率がよい。

浮揚溶解後に再凝固した試料の表面は湾曲な面であり、かつ非平滑な面である。このために、通常元素分析で使用している波長分散型蛍光 X 線では本試料を測定することはできない。そこで、本発明では、多少の分析精度を犠牲にしても湾曲かつ非平滑な面が測定可能なエネルギー分散型蛍光 X 線分析法を用いる。

また、上述のように、試料表面に排出された非金属介在物は島状

に存在し、極めて不均一な状態で試料表面に存在する。本発明者らの実験から、このような状態の非金属介在物を分析するためには、数mmの範囲を一度に測定するか、小領域を数カ所も測定する必要があることが明らかとなった。実際、一次X線ビームを10mm以上にして測定すると精度良い測定結果が得られた。可能であれば、試料の表面全域に一次X線を照射できるようにすることが望ましい。

一方、現在市販されている蛍光X線分析装置の多くは、一次X線ビームを細く絞り、微小領域を測定する方法が主流であり、本発明のように一次X線ビームを数mm以上に広くして利用する場合は殆どない。

また、本発明では、非金属介在物および不純物粒子の元素組成を分析することから、それらに含まれるアルミナ、カルシア、シリカ、マグネシア、ナトリウム酸化物等を組成別に迅速に同定・定量することが可能である。

試料表面に集合した非金属介在物サンプルを迅速に蛍光X線分析装置等に搬送するために、本発明では坩堝からサンプルを取り出す装置として電磁石または吸盤等を設けて、サンプルを吸着して取り出し坩堝近傍に設けられた前記分析装置に搬送するものである。その時、非金属介在物の集合位置を分析用X線照射範囲内に位置決めするための位置設定装置を有するハンドリング装置からなるものである。

以上のように、本発明では、コールドクルーシブル浮揚溶解して試料表面に排出された非金属介在物をエネルギー分散型蛍光X線分析法により分析し、非金属介在物を構成する元素量を計測してその成分分析をしたり、組成を同定することが可能となる。

また、前述のように、表面に排出された非金属介在物は、表層約30 μ m深さの中にその殆どが存在する。そこで、本発明のように凝

固後の試料の最表面層の50～100 μ m程度を溶解あるいは電解することにより、数分から数10分という従来法に比べて極めて短い時間の中に、目的とする非金属介在物の殆どを回収して分析することができる。このことから分かるように、本発明は製鋼操業の管理指標としての使用に耐えるに十分な迅速性と簡便性を備えた非金属介在物の分析方法を提供できる。

また、回収された非金属介在物をさらに粒度別に分離した後に分析することにより、非金属介在物の成分分析だけでなく、粒径や粒度分布の測定、粒度別の成分分析、粒度別の組成分析が可能である。

第7(a), (b)図は、誘導加熱コイルに通常の高周波電流を流す従来のコールドクルーシブル法において、浮揚溶湯の表面に排出させた非金属介在物の移動を説明する図で、第7(a)図は通電中の説明図、第7(b)図は高周波電流を切断した際の説明図である。浮揚溶湯には、中央で上昇し表面に沿って下向きに流れる溶湯の緩やかな流れ10が形成されている。この溶湯の流れ10に流されて、溶湯表面に排出された非金属介在物の一部9-1は浮揚溶湯4とセグメント1の隙間に移動する。この状態で高周波電流を切断すると非金属介在物9-1は第7(b)図の如く、溶湯の頂部の表面には集積しないで、溶湯の下部の表面近傍に押し込まれる。従って第7(b)図の場合は、金属の清浄度の評価に際しては、凝固した後の第7(b)図の試料4の金属表面を測定することとなる。しかし非金属介在物が表面に散在し、測定面積が広いために、非金属介在物の評価の簡便性や迅速性が十分であるとは言い難い。

そこで本発明では、単相交流を用いた浮揚溶解の場合には、第7(a)図のように、非金属介在物は熔融金属の対称軸まわりに湧き上がり、坩堝壁に沿って下降する流れに乗って、側壁と熔融金属の

間に堆積する。コイルに流す電流を切断すると、第7(b)図のように、浮揚金属は重力の作用により坩堝底に押しつけられ、表面に排出された非金属介在物は、金属の側部に一部捕捉され、また一部は金属の上部に移動する。ここでコイルに流す電流の切断を、浮揚中の金属が凝固する電流レベルに一旦保定し、金属を凝固させた後に行うと、非金属介在物は側部にのみ捕捉され、バンド状の集積帯を作る。

第8図は、本発明の誘導加熱コイルの位相が異なる3相交流の高周波電流U, V, Wを通電する誘導加熱コイルである。この誘導加熱コイルは3相交流U, V, Wにより浮揚溶融した溶湯4の表面上向き流11を形成するリニアモータの機能を有するように構成されている。また高周波電流U, V, Wは金属試料4の浮揚溶融を可能とするように構成されている。即ち本発明の誘導加熱コイルは金属試料4を浮揚溶融するとともに浮揚溶融した溶湯表面に上向き流11を形成する誘導加熱コイルである。本発明では、3相交流を用いた場合には、第8図のように、溶解中も流れは坩堝壁に沿って上向きとなるため、非金属介在物は上部にのみ集積し、電流の切断条件に拘わらず、凝固後も上部に集積し、このため金属試料に含まれていた非金属介在物は、溶湯の頂部の島状の占有域の非金属介在物を測定する事によって、略その全量を把握することができ、極めて簡便に且つ迅速に金属の清浄度を評価する事ができる。

実施例

実施例1

幅1500mm、厚み250mmの鋳型により、鋳造速度1.2m/分で鋳造した低炭アルミキルド鋼の鋳片20本より、第11図に示すように鋳片幅方向1/4及び1/2部より、鋳造方向に20mm、厚み方向に表層

から30mm、幅方向に20mmのサンプルを採取し、内径40mm、深さ40mm、上端より20mmから40mmまでは放物線状の断面形状を有する第12図のような坩堝を用い、雰囲気を大気圧に対するゲージ圧力 0.2気圧にて雰囲気溶解した。コイルには30kWの電力を与え、溶解後5分保持し、その後10秒かけて電力0 kWまで比例的に電力を低くした。溶解サンプルは、その頂部を最終凝固位置とし、ひけ巣の無い状態で凝固した。その後、非金属介在物の島集合の面積を調査した。また、同一サンプルの直近の位置から採取した同一寸法のサンプルをトータル酸素(T[O])分析にかけ比較を行った。第13(a)図に両者の指数比較を行った結果を示すが、良好な相関が得られている。同様に、同鋳片の圧延・表面処理後の製品板の欠陥指数との指数比較を第13(b)図に示すが、良好な相関が得られている。

実施例 2

160mm角鋳型により、鋳造速度2 m/分で鋳造した高炭素鋼の鋳片より、第11図に示すように鋳片辺方向1/2部より、鋳造方向に20mm、厚み方向に表層から30mm、周方向に20mmのサンプルを採取し、内径40mm、深さ40mm、上端より20mmから40mmまでは放物線状の断面形状を有する第12図のような坩堝を用い、雰囲気を大気圧に対するゲージ圧力 0.2気圧にて雰囲気溶解した。コイルには30kWの電力を与え、溶解後5分保持し、その後電力を低くした。溶解サンプルは、その頂部を最終凝固位置とし、ひけ巣の無い状態で凝固した。その後、溶解凝固サンプル表面から電解抽出した非金属介在物をフィルター上に集め顕微鏡観察し、50視野(1視野0.02833mm²)から1視野毎の最大非金属介在物の極値統計を行い、最大粒径の非金属介在物を推定した。一方、同一サイズのサンプルを50個溶解し、各サンプル表面の最大粒径の非金属介在物を調査し、推定結果と比較した。第2表に極値統計にする推定粒径と、50サンプル表面中最大

の非金属介在物粒径を示すが、ほぼ予測粒径に合致する結果が得られた。

第 2 表

	極値統計推定	実験評価値
最大介在物径	15 μ m	16 μ m

実施例 3

幅1500mm、厚み 250mmの鋳型により、鋳造速度 1.2m/分で鋳造した低炭アルミキルド鋼の鋳片20本より、鋳片幅方向 1/4 及び 1/2 部より、鋳造方向に20mm、厚み方向に表層から30mm、幅方向に20mmのサンプルを採取し、内径40mm、深さ40mm、上端より20mmから40mmまでは放物線状の断面形状を有する第12図のような坩堝を用い、大気圧Ar雰囲気下で溶解し、溶解後5分保持し、非金属介在物を排出させた後凝固した。

再凝固した試料表面に島状に集合した非金属介在物を蛍光X線分析した。一次X線強度を1 μ A \times 50kV、照射径を13mm、照射時間を30秒として測定を行った。Al, Si, Ca等の蛍光X線強度から試料中のアルミナ、シリカ、カルシア等の存在量を測定した。また、同時に同一サンプルの直近の位置から採取した同一寸法のサンプルをトータル酸素分析を行った。この両者の測定結果を比較したところ、第13(c)図に示すように、蛍光X線分析により得られたアルミ強度とトータル酸素間には良い相関が得られた。また、別途採取した同様な試料により本発明の方法により非金属介在物中のカルシウムを蛍光X線分析し、スライム法によって得られたCaOとの相関を求めたところ、両者の間には第14図に示すような良好な相関が認められた。また、第16図に示すように、50 μ m おきのサイズ分布では、スライム法の結果とほとんど変化がないことがわかる。本発明の方

法によりタンディッシュ内試料と鑄片に含まれる非金属介在物量を測定し、比較した結果を第15図に示す。図から分かる通り、タンディッシュ内では非金属介在物量が多く、鑄片では少ないといったように鋼試料中の介在物評価を安価迅速かつ簡便に行うことができる。

即ち、本発明の方法によれば、コールドクルーシブル浮揚溶解に5分程度、蛍光X線分析に1分程度と試料の装置への取り付け等を含めても10分程度で非金属介在物評価が可能であり、従来の評価方法に比べ飛躍的に短時間で鑄片品質評価を行うことができる。

実施例 4

幅1500mm、厚み 250mmの鑄型により、鑄造速度 1.2m/分で鑄造した低炭アルミキルド鋼の鑄片20本より、鑄片幅方向1/4及び1/2部より、鑄造方向に20mm、厚み方向に表層から30mm、幅方向に20mmのサンプルを採取し、内径40mm、深さ40mm、上端より20mmから40mmまでは放物線状の断面形状を有する第12図のような坩堝を用い、大気圧Ar雰囲気下で溶解し、溶解後5分保持し、非金属介在物を排出させた後凝固した。

再凝固した試料表面を本発明の表面電解法で分析した。表面電解法としては、例えば溶解するサンプルを陽極として10%アセチルアセトン系電解溶液中にセットし電流密度5~50mA/cm²の条件でマトリックスである鋼を0.5g程度電解し、サンプル表面に排出された非金属介在物を電解残渣として溶液中に残し、電解終了後に電解溶液をろ過して非金属介在物をフィルター上に残渣として回収する。この残渣に対して秤量、粒度分離あるいは成分分析等を行った。

非金属介在物の分析方法としては、フィルター上の残渣を蛍光X線分析により分析するか、残渣を含むフィルターを白金坩堝中で加熱灰化後、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ほう酸ナトリウムの混

合融剤で融解し、融成物を希塩酸溶液を用いて加温溶解した後にプラズマ発光分光分析、あるいは原子吸光分析で分析した。

酸化物の粒度測定法としては、超音波ふるい分け法を適用した。フィルター上の残査をメタノール溶液あるいはエタノール溶液中に超音波を用いて分散させ、この溶液を適当な目孔を有する金属フィルター上に注入し、超音波振動を与えながらろ過分級し、それぞれのフィルター上の残査の重量や化学分析値によって、非金属介在物の粒度分布や成分組成を求めた。

第10図に示すように、浮揚溶解により表面に濃縮され、かつ電解抽出された酸化物は、浮揚溶解に用いたサンプルと同じ母材を直接電解抽出した酸化物とほぼ径毎の抽出頻度が同じものであることが判明した。即ち、本評価法によれば、試験中に介在物等が変質することなく、母材そのものの持つ非金属介在物情報を得ることができる。従って、本評価方法によれば従来の鑄片品質評価を飛躍的に短時間に行うことができる。

また、本発明の方法により、タンディッシュ内試料と鑄片に含まれる非金属介在物の量を測定し、比較した結果を第17図に示す。図からわかるように、タンディッシュ内では非金属介在物が多く、鑄片では少ないといったように、鋼試料中の非金属介在物評価を安価、迅速かつ簡便に行うことができる。

実施例 5

本発明者等は、低炭アルミキルド鋼の、厚さ 250mmの連続鑄造鑄片の皮下約30mmから試料を採取し、坩堝の最大内径が30mmのコールドクルーシブルを用いて、大気圧のAr雰囲気下で試料を浮揚溶解し、浮揚溶湯を後で述べる t 秒間保持し、以後溶湯を凝固させた。凝固体の表面には集積した非金属介在物粒子が目視観察された。非金属介在物粒子が表面に集積した凝固体を陽極として、10%アセチル

アセトン系電解溶液中にセットし、電流密度 $5 \sim 50 \text{mA/cm}^2$ の条件で、凝固体の表面の金属の不純物粒子と一緒に 0.5g 電解した。その後電解溶液をろ過し、超音波ふるい分け法によりフィルター上の残渣を分散させ、所望の大きさの目孔を有する金属フィルター上に注入し、超音波振動を与えながらろ過分級した。

本発明者等は、同じチャージの連続鑄造鑄片について上記の試験を、浮揚溶湯の保持時間 t が 60 秒の場合と 120 秒の場合と 180 秒の場合の 3 回行った。尚分級した非金属介在物粒子は、その大きさにより、1 種 ($300 \mu\text{m}$ 超)、2 種 ($250 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$)、3 種 ($200 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$ 未満)、4 種 ($150 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 未満)、5 種 ($100 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ 未満)、6 種 ($50 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 未満)、7 種 ($10 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 未満)、8 種 ($10 \mu\text{m}$ 未満) の 8 種類に分類した。

第 18 図は試験結果で、縦軸は金属片 1kg 当りの非金属介在物粒子の個数である。 $t = 60''$ (実線) のヒストグラムに見られる如く、浮揚溶湯の保持時間 t が 60 秒の場合は、最大頻度で発生する非金属介在物粒子の大きさは 5 種で、 $100 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ の大きさである。一方 $t = 120''$ (点線) のヒストグラムに見られる如く、浮揚溶湯の保持時間が 120 秒の場合は最大頻度の非金属介在物粒子は 7 種である。また $t = 180''$ (一点鎖線) の折れ線図にみられる如く、浮揚溶湯の保持時間が 180 秒の場合は最大頻度の非金属介在物粒子は 8 種である。

また第 18 図にみられる如く 1 種 \sim 5 種の大型の非金属介在物粒子は、 60 秒の保持時間で殆どが溶湯表面に集積し、保持時間を 120 秒、 180 秒に延長してもその数は殆ど増加しない。また 6 種 \sim 7 種の中型の非金属介在物粒子は、 60 秒の保持時間では溶湯表面への集積が不十分であるが、 120 秒の保持時間で殆どが溶湯表面に集積し、保持時間を更に 180 秒に延長してもその数は殆ど増加しない。8 種

の小形の非金属介在物粒子は 120秒の保持時間では不十分であるが、180秒保持することにより殆どが溶湯表面に集積する。

本発明者等は、第18図の最大内径が30mmに代えて坩堝の最大内径が100mmのコールドクルーシブルを用いて、第18図と同一の連続鑄造鑄片の皮下約30mmから試料を採取し、実験した。尚この際は、浮揚溶湯の保持時間 t を 110秒、220秒、330秒とした。浮揚溶湯の表面に集積した非金属介在物粒子は、第18図の場合と同様に処理して分級した。

第19図はその試験結果である。この際は $t = 55''$ の2点鎖線の折れ線図にみられる如く、浮揚溶湯の保持時間が55秒の場合では、1種以上の極めて大きい非金属介在物粒子は集積するが、それよりも小さい非金属介在物粒子の集積は不十分である。非金属介在物粒子の大きさが $100\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の5種が最大頻度となる t は、第18図では60'' であるが、第19図では110'' となる。同様に非金属介在物粒子の大きさが $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の7種が最大頻度となる t は、第18図では120'' であるが第19図では220'' となる。

上記の如く、坩堝の最大内径が異なったコールドクルーシブルの場合は、浮揚溶湯の保持時間 t を変更しないと、同じ大きさの非金属介在物粒子を集積させることができない。しかし、坩堝の最大内径 ($d\text{mm}$) と浮揚溶湯の保持時間 t との比 $t/\sqrt{30d}$ を用いると、第18図及び第19図にみられる如く、坩堝の内径 d が変わっても、 $t/\sqrt{30d}$ が同じ場合は、同じ大きさの非金属介在物粒子が集積する。即ち $t/\sqrt{30d}$ が2の場合には、第18図においても第19図においても5種が最大頻度となり、 $t/\sqrt{30d}$ が4の場合には第18図においても第19図においても7種が最大頻度となる。

本発明では従って、大きさの異なる坩堝を用いる場合は $t/\sqrt{30d}$ (

30d)によって浮揚溶湯の保持時間を調整するが、この調整によって、大きさの異なる坩堝を用いた場合にも、非金属介在物粒子を正確に把握することができ、また大きさの異なる坩堝を用いた場合の非金属介在物粒子の測定結果を直接比較することが可能となる。

本発明者等の知見によると、コールドクルーシブルで観測される、大きさが300 μ m超の巨大な非金属介在物粒子は、あらゆる品種の鋼材にとって好ましくない。このため常に把握しておくことが望ましい。この巨大な非金属介在物粒子は、第19図の2点鎖線の折れ線図にみられる如く、 $t/\sqrt{30d}=1$ でその殆どが集積する。従って本発明の $t/\sqrt{30d}$ は1以上とする。

第18図及び第19図には記載しなかったが、本発明者等の知見によると、 $t/\sqrt{30d}$ を6以上にすると、8種よりも微細な非金属介在物粒子が増加する。しかし $t/\sqrt{30d}$ が20で、微細な非金属介在物粒子のこの増加は飽和する。従って $t/\sqrt{30d}$ が20超は不必要である。このため本発明の $t/\sqrt{30d}$ は20以下とする。

本発明者等は、第18図と同様の、坩堝の最大内径が30mmのコールドクルーシブルを用いて、第18図とは異なる連続鋳造鋳片から試料を採取し、浮揚溶湯保持時間を60秒、120秒、180秒にして試験した。尚浮揚溶湯の表面に集積した不純物粒子は、第18図の場合と同様に処理して分級した。

第20図はその試験結果である。第20図は第18図とは異なるチャージの連続鋳造鋳片であるために、非金属介在物粒子個数は第18図とは異なる。しかし $t/\sqrt{30d}$ が2の場合は最大頻度で発生する非金属介在物粒子の大きさは第18図の場合と同様に5種であり、 $t/\sqrt{30d}$ が4の場合は最大頻度の非金属介在物粒子は第18図の場合と同様に7種であり、 $t/\sqrt{30d}$ が6の場合は最大

頻度の非金属介在物粒子は第18図の場合と同様に8種である。尚第20図の場合も第18図に述べたと同様に、1種～5種の大型の非金属介在物粒子は $t/\sqrt{(30d)}$ が2で殆どが溶湯表面に集積し、 $t/\sqrt{(30d)}$ を更に4や6にしてもその数は殆ど増加しない。また6種～7種の中型の非金属介在物粒子は $t/\sqrt{(30d)}$ が2では溶湯表面への集積が不十分であるが、 $t/\sqrt{(30d)}$ が4で殆どが溶湯表面に集積し、 $t/\sqrt{(30d)}$ を6にしても殆ど増加しない。

即ち、測定する連続铸造铸片のチャージが異なる場合でも、5種の非金属介在物粒子は $t/\sqrt{(30d)}$ が2の場合に最大頻度で表れ、7種の非金属介在物粒子は $t/\sqrt{(30d)}$ が4の場合に最大頻度で表れる。本発明では、例えば第18図のチャージの連続铸造铸片において、 $t/\sqrt{(30d)}$ を2, 4, 6の如くに変えてコールドクルーシブル処理を行い、各 $t/\sqrt{(30d)}$ 毎に最大頻度で発生する非金属介在物粒子の直径Lが5種、7種、8種となることを予め把握しておく。

このように把握しておくこと、他のチャージの、例えば第20図の連続铸造铸片の清浄度の評価に際して、 $t/\sqrt{(30d)}$ を例えば4に選定してコールドクルーシブル処理を行うと、第20図の場合にも最大頻度で発生する非金属介在物粒子の直径Lは7種であると推定される。この際本発明ではLが7種の非金属介在物粒子の発生量 $N_{\text{ヶ}}/\text{kg}$ を測定する。あるいはLが7種以上の1種～7種の非金属介在物粒子の発生量 N_1, N_2, \dots, N_7 を測定する。

例えば連続铸造铸片は、塑性加工されて鋼成品となる。この際、非金属介在物粒子は、鋼材や鋼成品の製造過程で疵等の欠陥を発生させ、また鋼成品の使用寿命を短くする等の品質上の欠陥を発生させる。しかし塑性加工の手段が異なると、また鋼成品の種類が異な

ると、疵等の欠陥や品質上の欠陥を発生させる非金属介在物粒子の大きさも変化する。即ち、塑性加工の手段や鋼成品の種類により、7種よりも大きい非金属介在物粒子のみが欠陥を発生させ、7種よりも小さい非金属介在物粒子は欠陥を発生させない場合がある。

この際には、7種よりも小さい非金属介在物粒子の発生量を測定することは不必要であり、従って $t/\sqrt{30d}$ を例えば4に選定してコールドクルーシブルを行い、7種の非金属介在物粒子の発生量 $N_{\text{ヶ}}/\text{kg}$ を測定する事により、その金属の清浄度の評価とすることが出来る。この際には、7種よりも多数発生する8種の非金属介在物粒子の発生量を測定する必要がないために、金属の清浄度の測定は、従来よりも簡易化し容易になる。

実施例 6

本発明者等は、チャージの異なる3種類の、厚さが250mmの低炭アルミキルド鋼の連続鋳造の鋳片から試料を採取し、それぞれを、坩堝の最大内径が30mmのコールドクルーシブルを用いて、大気圧のAr雰囲気下で浮揚溶解し、浮揚溶湯を120秒間保持して非金属介在物を浮揚溶湯の表面に集積せしめた後、コールドクルーシブルのコイルに流す高周波電流を切断し、高周波電流の切断から10秒経過した時と15秒経過した時の坩堝内の金属の上部表面をCCDカメラにより撮影した。この際、坩堝内の金属の上部表面には、非金属介在物の占有部が島状に形成されていたが、金属と島状の非金属介在物の占有部の輝度の差により、非金属介在物の占有部は島状の映像として撮像されていた。この映像を画像処理して非金属介在物の占有部の面積をそれぞれ求めた。

尚坩堝内の表面に非金属介在物を集積せしめた金属試料はCCDカメラで撮影し、更に凝固を完了させた後に坩堝から取り出し、島状の非金属介在物の占有部の面積を常温で測定後、10%アセチルアセ

トン系電解溶液中に陽極としてセットし、電流密度 $5 \sim 50 \text{mA/cm}^2$ の条件で金属表面を 0.5gr電解し、ろ過して非金属介在物の重量を測定した。

本発明者等は、チャージの異なる更に3種類の、低炭アルミキルド鋼の連続鑄造鑄片から試料を採取し、それぞれを、坩堝の最大内径が 100mmのコールドクルーシブルを用いて、大気圧のAr雰囲気下で浮揚溶解し、浮揚溶湯を 400秒間保持して非金属介在物を浮揚溶湯の表面に集積せしめた後、コールドクルーシブルのコイルに流す高周波電流を切断し、高周波電流の切断から10秒経過した時と15秒経過した時の坩堝内の金属の上部表面を CCDカメラにより撮影した。

撮影した映像は、坩堝の最大内径が30mmの場合と同様に画像処理して島状の非金属介在物の占有部の面積を求めた。また坩堝内の表面に非金属介在物を集積せしめた金属は、坩堝の最大内径が30mmの場合と同様に、島状態の非金属介在物の占有部の面積を常温で測定し、その後金属表面を 1 gr電解し非金属介在物の重量を測定した。第3表にこれ等の実験の結果を示した。

第 3 表

番号	坩堝の 最大 内径 (mm)	島状非金属介在物 占有部の面積 (mm ²)			電解で得られ た非金属介在 物量 (mg) (d)
		電流切断からの時間		凝固後 (c)	
		10秒 (a)	15秒 (b)		
1	30	201	201	176	25
2	30	264	176	176	26
3	30	327	138	113	14
4	100	477	402	377	60
5	100	590	465	465	70
6	100	691	427	377	53

第 3 表にみられる如く、島状非金属介在物の占有面積は、電流切断からの時間が10秒の場合（第 3 表の a）は広いが、時間の経過と共に縮小し、凝固後（第 3 表の c）では最も狭い。凝固後の島状非金属介在物占有部の面積（第 3 表の c）と電解で得られた非金属介在物量（第 3 表の d）を図示すると、第 21 図の如くとなる。第 21 図にみられる如く、凝固後の島状非金属介在物の占有面積は、電解抽出で得られた非金属介在物量と強い相関関係にある。従って非金属介在物量の評価は、面倒な電解抽出を行わないで、凝固後の島状非金属介在物の占有面積を測定する事によって行うことができる。

第 22 図は、第 3 表の電流切断から15秒経過した際の島状非金属介在物占有部の面積（第 3 表の b）と電解で得られた非金属介在物量（第 3 表の d）の関係を示す図である。第 22 図は第 21 図に比べると変動が大きいですが、しかし電流切断から15秒の島状非金属介在物占有部の面積も、電解抽出で得られた非金属介在物量と強い相関関係にある。従って非金属介在物量は、試料が凝固するのを待たないで、

電流切断から15秒経過した際の坩堝内の金属の上部表面に形成された島状の非金属介在物の占有部を CCDカメラにより撮像し、金属と島状の非金属介在物の占有部の輝度の差の映像を画像処理して非金属介在物の占有面積を測定することによって評価する事ができる。

図23図は、第3表の電流切断から10秒経過した際の島状非金属介在物占有の面積（第3表のa）と電解で得られた非金属介在物量（第3表のd）の関係を示す図である。第23図にみられる如く、電流切断から10秒経過した際には、島状非金属介在物占有部の面積と非金属介在物量との間には精度が高い相関関係がない。このため電流切断から10秒経過した際の島状非金属介在物占有部の面積は、非金属介在物量を評価する尺度としては不適當である。以上の理由で、本発明では電流切断から15秒未満の時期の島状非金属介在物占有部の面積は、金属の清浄度の評価には使用しないで、電流切断から15秒以上の時期の島状の非金属介在物の占有面積を、専ら、金属の清浄度の評価に用いる。

本発明者等の知見によると、コールドクルーシブルにおける浮揚溶湯の保持時間 t （秒）と坩堝の最大内径 d （mm）の比 $t/\sqrt{30d}$ が1未満の場合は、非金属介在物の浮揚溶湯の表面への集積が不十分である。 $t/\sqrt{30d}$ を1にすると大きさが $300\mu\text{m}$ 程度の大型の非金属介在物は浮揚溶湯の湯面に集積する。 $300\mu\text{m}$ 程度の大型の非金属介在物は、鋼材や鋼成品の製造過程や使用時に欠陥を発生させる場合が多い。従って $t/\sqrt{30d}$ は1以上とする事が非金属介在物を管理する際には好ましい。 $t/\sqrt{30d}$ を1よりも大きくすると $t/\sqrt{30d}$ の増加と共に小さい非金属介在物も浮揚溶湯の表面に集積する。しかし $t/\sqrt{30d}$ を20超にしても、浮揚溶湯の表面に集積する非金属介在物が更に増加する事はない。従って浮揚溶湯の保持時間 t は $1 \leq t/\sqrt{30d}$

d) ≤ 20 の範囲とすることが好ましい。

第7(a), (b)図は、浮揚溶湯の表面に集積した非金属介在物の移動を説明する図である。第7(a)図は、コイルに高周波電流を流し、浮揚溶湯を保持している際の模式図である。この際には浮揚している溶湯4内には、中央で上昇し表面に沿って流れる溶湯の緩やか流れ10が形成されている。この溶湯の流れ10により溶湯表面に集積した非金属介在物9は、セグメント1側に流されて、セグメント1側に移動している。高周波電流を切断すると、この溶湯の流れ10も消失し、第7(b)図に示す如くセグメント1側に移動していた非金属介在物は、凝集するために中央部に移動して島状の非金属介在物占有部を形成するに至る。第3表で電流遮断からの時間が10秒の際の島状非金属介在物占有部の面積(第3表のa)が最も広い理由は、電流切断からの時間が10秒の場合は、セグメント1側の非金属介在物は中央に移動中であり、凝集が不十分で、溶湯4の表面に散在していることによると考えられる。

実施例7

厚さが250mmの低炭アルミキルド鋼の連続铸造鑄片の皮下30mmの隣接する部分から2ヶの金属試料を採取し、一方は比較例として従来の单相高周波の誘導加熱コイルを有する装置で、他方は本発明例として3相交流の誘導加熱コイルを有する装置で浮揚溶融し、溶融後10秒経過した後で通電を停止し、金属試料を常温まで冷却した。使用した坩堝は最大直径が30mmのもので、供給電力は共に30KVAであり、高周波の周波数は共に100KHzである。

頂部への非金属介在物の集積度をみる上で、以下の評価をおこなった。

常温迄冷却した金属試料は10%のアセチルアセトン系電解溶液中に陽極としてセットし、電流密度5~50mA/cm²の条件で金属表面

を電解したが、何れの場合も第1ステップとして浮揚溶湯の頂部側の金属表面を電解し、その後第2ステップとして金属表面の全体を電解した。電解に使用した液はろ過して非金属介在物を分別とその重量を測定した。

第1ステップの非金属介在物量と第2ステップの非金属介在物量を合計した合計の非金属介在物の量は、本発明例の場合も比較例の場合も略同量であった。しかし第1ステップの非金属介在物量は、本発明例の場合は上記の合計の非金属介在物の量の約95%であったのに比べて、比較例の場合は合計の非金属介在物の量の約60%であった。即ち本発明例の場合は、浮揚溶湯の頂部側に非金属介在物が集積しているため、第1ステップの電解で非金属介在物の略全量が抽出される。このため第2ステップの省略が可能であり、従来よりも迅速に且つ簡易に非金属介在物の量を測定することができる。一方比較例では非金属介在物が表面の全体に散在しているために、第1ステップの電解では抽出される非金属介在物は約60%であり、第2ステップが不可欠である。

即ち本発明の金属の清浄度の評価方法は、3相交流の高周波電流を用いる誘導加熱コイルを有する本発明コールドクルーシブルを用いて、浮揚溶融した溶湯表面に上向き流を形成して溶湯表面に排出させた非金属介在物を溶湯の頂部の表面に集積させ、溶湯の頂部の表面に集積した非金属介在物を測定し、この測定値で金属の清浄度を評価する方法である。

本発明者等はまた、チャージが異なる3本の低炭アルミキルド鋼の連続鑄造鑄片のそれぞれから金属試料を採取し、本発明の3相交流の誘導加熱コイルを有する装置でそれぞれを浮揚溶融した。約10秒間浮揚溶融状態に保持した後、通電を停止し冷却中の金属試料の頂部を CCDカメラを用いて撮像した。この際は、冷却中の金属の輝

度と非金属介在物の輝度が異なるために、何れの場合にも中央部に非金属介在物の島状の占有域が形成されている映像が得られた。この映像を画像処理する事により、非金属介在物の島状の占有域の面積を測定した。

それぞれの金属試料は常温迄冷却し、前記と同様の方法で金属表面を電解し、非金属介在物の重量を測定した。第24図は非金属介在物の島状の占有域の面積と電解法で得られた非金属介在物の量との関係を示す図である。第24図にみられる如く、両者の間には極めて強い相関関係が認められる。電解法で非金属介在物の量を測定する場合は、金属試料の冷却、電解、ろ過、秤量等が必要であり、処理が煩瑣であり、また処理に時間がかかる。一方非金属介在物の島状の占有域の面積の測定する場合は処理が極めて簡単であり、また極めて短時間で行う事ができる。このため本発明では非金属介在物の島状の占有域の面積を測定し、この面積で非金属介在物の量を評価するが非金属介在物の島状の占有面積を測定する方法は、精度も高く、簡易で且つ迅速であるため非金属介在物を鋼の製造上のあるいは使用上の指針として用いる場合に極めて適当である。

実施例 8

低炭素鋼を連続鑄造機にて鑄造中のタンディッシュ内溶鋼より、鑄込み試料を採取し、重量100gの直方体形試料を切り出し、コールドクルーシブル装置を用い、大気圧Ar雰囲気下で溶解し、溶解後5分間保持し、介在物を排出後、凝固させた。

コールドクルーシブル溶解試料表面を蛍光X線分析した。1次X線強度を $1\mu\text{A} \times 50\text{kV}$ 、照射時間を90秒として測定を行った。Al、Si、Ca等の蛍光X線強度から試料中のアルミナ、シリケート、カルシア等の存在量指標を求めた。

コールドクルーシブル溶解試料を、中心軸の回りに回転可能なよ

うに試料回転装置の試料保持パッドの間に固定し、回転速度 6 r p m で回転させながら、上記の条件で蛍光 X 線分析した結果を第 4 表に掲げた。第 4 表には、比較例として試料回転装置を用いず、静止状態での測定を試料の向きを変えて逐一行った結果も同時に示した。

第 4 表

試料 No.	測定面	アルミナ指標		カルシア指標	
		本発明	比較例	本発明	比較例
1	測定面 1		4.0		0.003
	2		6.3		0.006
	3		13.1		0.007
	4		7.1		0.006
		8.2	平均 7.6	0.005	平均 0.006
2	測定面 1		10.1		0.007
	2		21.0		0.002
	3		13.7		0.003
	4		4.9		0.002
		11.7	平均 12.4	0.006	平均 0.006
3	測定面 1		18.4		0.328
	2		16.8		0.750
	3		4.6		0.157
	4		4.4		0.071
		11.5	平均 11.0	0.338	平均 0.326
4	測定面 1		33.2		0.677
	2		20.2		0.210
	3		17.9		0.408
	4		23.1		0.682
		25.4	平均 23.6	0.488	0.494

この比較例にみられるように非金属介在物の分布には測定面によって有意のバラツキがあり、試料の側面全周を評価しなければ正しい結果は得られないということが分かる。本発明による結果は、比較例の 4 面の測定値の平均値にほぼ一致しており。非金属介在物の

指標として適用可能であるということを示している。一方、本発明による一試料当たりの評価時間は、3分で比較例の場合のおよそ1/4の速さを達成できる。比較例の4面測定を、本発明の試料回転装置の断続回転モードを用いて行った場合でも、評価時間は約4割短縮可能である。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の方法を用いれば、良好な代表性と製品との相関性を保持しながら、迅速かつ安価な金属中の非金属介在物の分析評価が可能となる。本発明による介在物の迅速評価は、例えば、製鋼操業の管理指標として、中間製品を下工程へ送る際の品質保証としてあるいは新プロセスの開発導入の際の評価指標として適用することが可能である。

請 求 の 範 囲

1. 曲率を有する底面と上部へ徐々に広がる傾斜面を有する側壁面からなり、かつ半径方向のスリットを介装した水冷金属坩堝と、該水冷金属坩堝の側壁面から中心方向に向かう斥力を発生させて金属を浮揚しながら溶解する高周波電流を導通する誘導コイルと、非酸化性雰囲気である収納容器とにより構成される金属の浮揚溶解装置と、該浮揚溶解装置中で溶解・凝固され金属表面の特定箇所非金属介在物を集合させた金属を該浮揚溶解装置から取り出し分析装置に移送するためのハンドリング装置と、集合した該非金属介在物を分析するための装置からなることを特徴とする金属の清浄度評価装置。

2. 周方向に分割されたセグメントで構成され上面が開放、下面が閉塞された水冷金属坩堝と、それを取り囲むように配置された高周波電流を導通する誘導コイルと、非酸化性雰囲気容器により構成される金属の浮揚溶解装置と、該浮揚溶解装置により溶解・凝固した金属を該水冷金属坩堝より取り出しかつ移動させ、所定の分析位置に金属をセットできるハンドリング装置と、該金属表面の集合した非金属介在物を分析するエネルギー分散型蛍光X線装置からなることを特徴とする請求の範囲1記載の金属の清浄度評価装置。

3. 周方向に分割されたセグメントで構成され上面が開放、下面が閉塞された水冷金属坩堝と、それを取り囲むように配置された高周波電流を導通する誘導コイルと、非酸化性雰囲気容器により構成される金属の浮揚溶解装置と、該浮揚溶解装置により溶解・凝固した金属を該水冷金属坩堝より取り出し、かつ所定の処理装置に搬送する金属の搬送装置と、該処理装置により溶解・凝固した金属表面に濃縮した非金属介在物を抽出する酸溶解または電解装置からなる

ことを特徴とする請求の範囲 1 記載の金属の清浄度評価装置。

4. 周方向に分割されたセグメントで構成され上面が開放、下面が閉塞された水冷金属坩堝と、それを取り囲むように配置された熔融金属を浮揚溶解しつつ内部に、該熔融金属表面で坩堝壁に沿って、上方へ移動する推力を付与する高周波 3 相交流電流を導通する誘導コイルと、非酸化性雰囲気容器により構成される金属の浮揚溶解装置と、該浮揚溶解装置により溶解・凝固した金属上面の集合した非金属介在物を分析する輝度差面積換算装置からなることを特徴とする請求の範囲 1 記載の金属の清浄度評価装置。

5. 誘導コイルに流す電流を供給する装置が、単相交流電流であることを特徴とする請求の範囲 1 記載の金属の清浄度評価装置。

6. 坩堝の底面の形状が、鉛直軸を対称軸とする回転体を対称面で半分に切断した底部形状とその対称面と同一もしくは上拡がりの相似水平断面形状をもつ円錐台の上部形状を有することを特徴とする請求の範囲 2 から 4 のいずれかに記載の金属の清浄度評価装置。

7. 坩堝の底面が、内面の直径の 90% 以上の底面が平面状に形成されていることを特徴とする請求の範囲 2 から 4 のいずれかに記載の金属の清浄度評価装置。

8. 浮揚溶解装置により金属片を一定時間浮揚溶解し、該金属片内に存在する非金属介在物を溶融体表面に排出させ、凝固後の湾曲かつ非平滑である金属表面を、エネルギー分散型の分光器を用いる蛍光 X 線分析法により直接分析して、非金属介在物を構成する元素量を計測し、非金属介在物量を同定することを特徴とする金属の清浄度評価方法。

9. 浮揚溶解装置により金属片を一定時間浮揚溶解し、該金属片内に存在する非金属介在物を溶融体表面に排出させ、凝固後の湾曲かつ非平滑である金属を、溶解時の最上点と最下点を結ぶ軸を中心

に間欠または連続的に回転させ、金属表面をエネルギー分散型の分光器を用いる蛍光X線分析法により直接分析して、非金属介在物を構成する元素量を計測し、種類別あるいは起源別の非金属介在物量を同定することを特徴とする請求の範囲8記載の金属の清浄度評価方法。

10. 浮揚溶解装置により金属片を一定時間浮揚溶解し、該金属片内に存在する非金属介在物を溶融体表面に排出させ、凝固後の金属表面を酸溶液による溶解または水溶液系溶液、非水溶液系溶液中で電解し、非金属介在物を抽出ろ過し、ろ過した非金属介在物を秤量・分析あるいは粒度別に分離した後に秤量・分析することを特徴とする金属の清浄度評価方法。

11. 金属内の非金属介在物を浮揚溶湯の表面に集積せしめる浮揚溶湯の保持時間 t (秒) が、下記(1)式の範囲であることを特徴とする請求の範囲10記載の金属の清浄度の評価方法。

$1 \leq t / \sqrt{(30 d)} \leq 20 \dots \dots (1)$ 但し d は坩堝の最大内径 (mm)

12. 溶湯の頂部の表面に集積した非金属介在物の測定が、金属試料を浮揚溶融させた後で高周波電流を切断し、冷却中の金属試料の表面と非金属介在物の輝度の差を CCDカメラで撮像し、この映像を画像処理して非金属介在物の島状の占有面積を測定することを特徴とする金属の清浄度の評価方法。

13. $t / \sqrt{(30 d)}$ (t : 浮揚溶湯の保持時間 (秒)、 d : 坩堝の最大内径 (mm)) を変えて浮揚溶解処理を行い、各 $t / \sqrt{(30 d)}$ 毎に最大頻度で発生する非金属介在物の直径 L を調査して $t / \sqrt{(30 d)}$ と L の関係を予め把握しておき、他の金属の清浄度の評価に際しては、 $t / \sqrt{(30 d)}$ を所望の値に選定して該他の金属の浮揚溶解処理を行い、この選定した $t / \sqrt{(30 d)}$ で該他の金属にお

いて最大頻度で発生する非金属介在物の直径 L は予め把握した関係と同じであるとして推定し、該他の金属における直径が L の非金属介在物の発生量 N を測定し、この N を該他の金属の清浄度として評価することを特徴とする請求の範囲11記載の金属の清浄度の評価方法。

14. 該他の金属における直径が L 以上の L_1, L_2, \dots の非金属介在物の発生量 N_1, N_2, \dots を測定し、この N_1, N_2, \dots を該他の金属の清浄度として評価することを特徴とする請求の範囲13記載の金属の清浄度の評価方法。

15. 排出された非金属介在物のうち最大径のものから10個以上の粒子を選択し、極値統計法により該金属片を採取した金属中に存在する最大粒径の非金属介在物径を推定することを特徴とする請求の範囲10記載の金属の清浄度評価方法。

Fig.1(a)

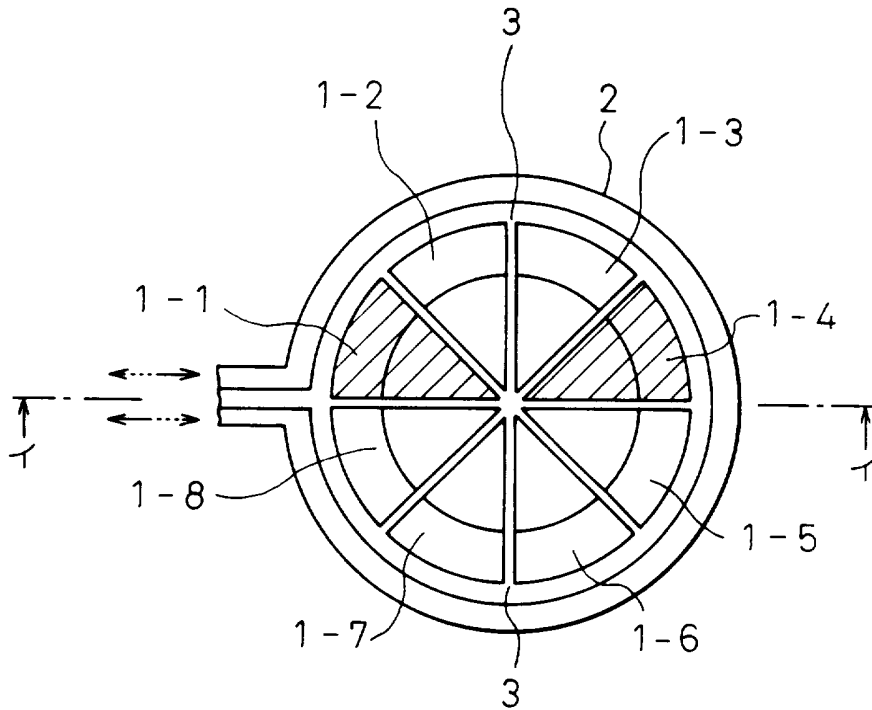


Fig.1(b)

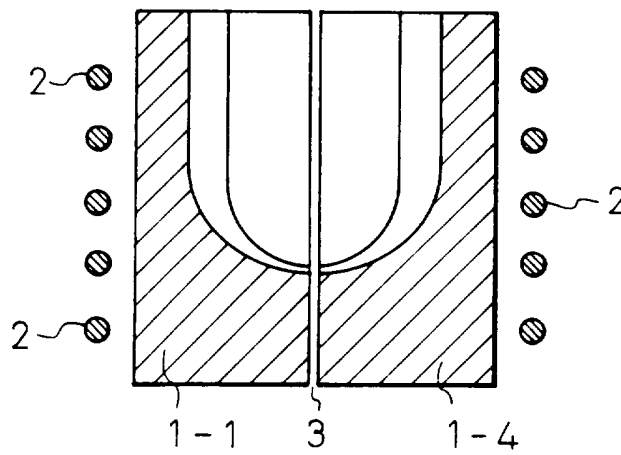


Fig.2(a)

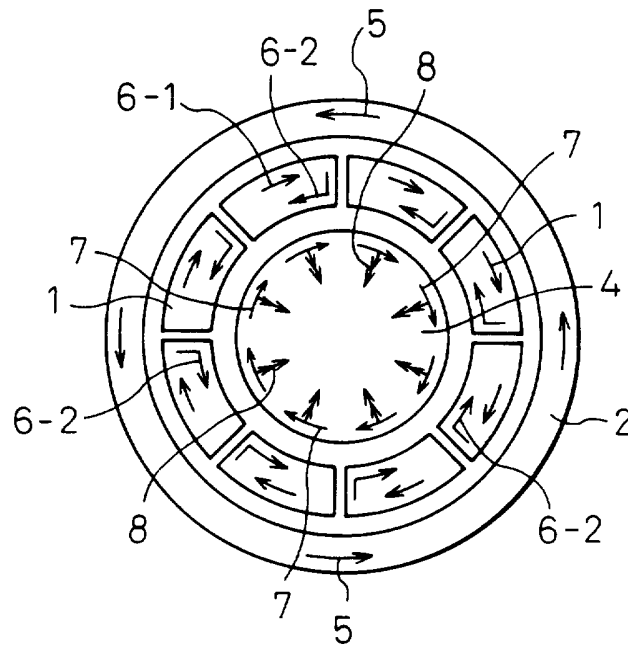


Fig.2(b)

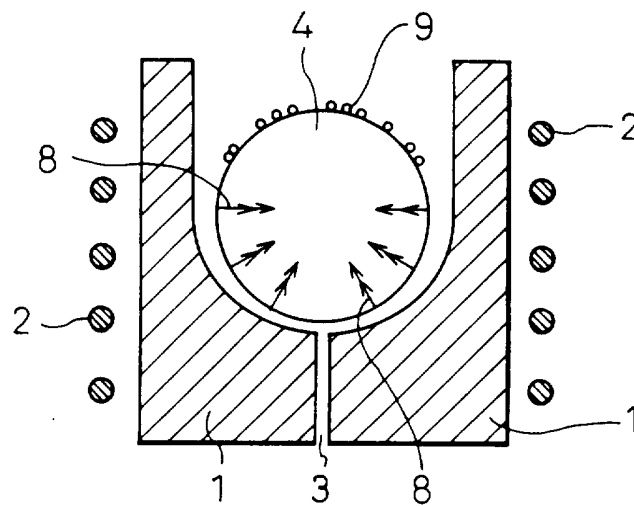


Fig.3

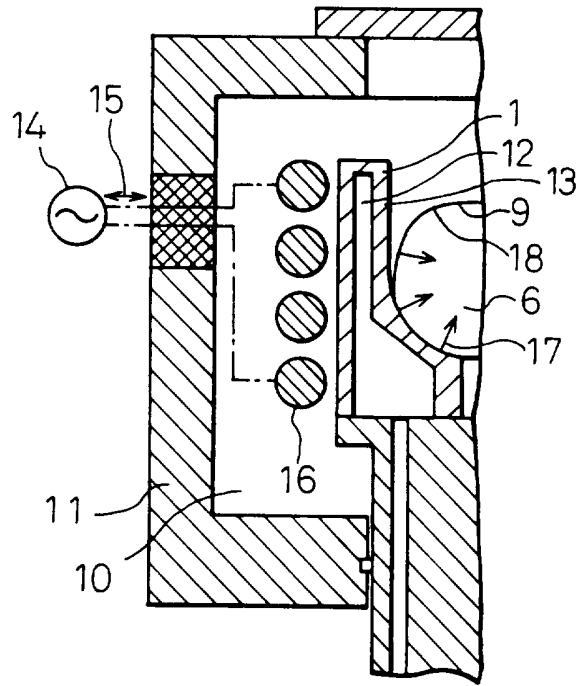


Fig.4

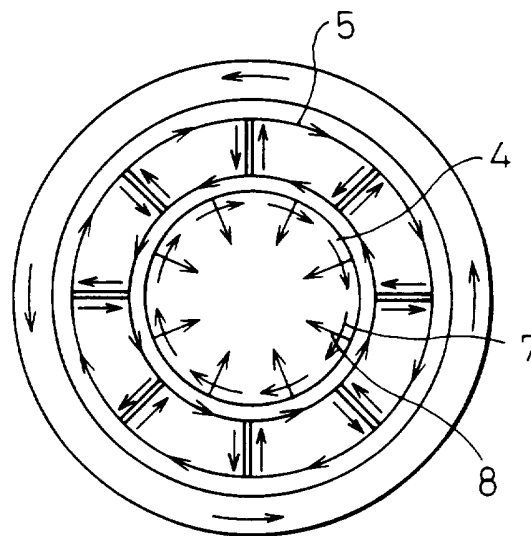


Fig.5

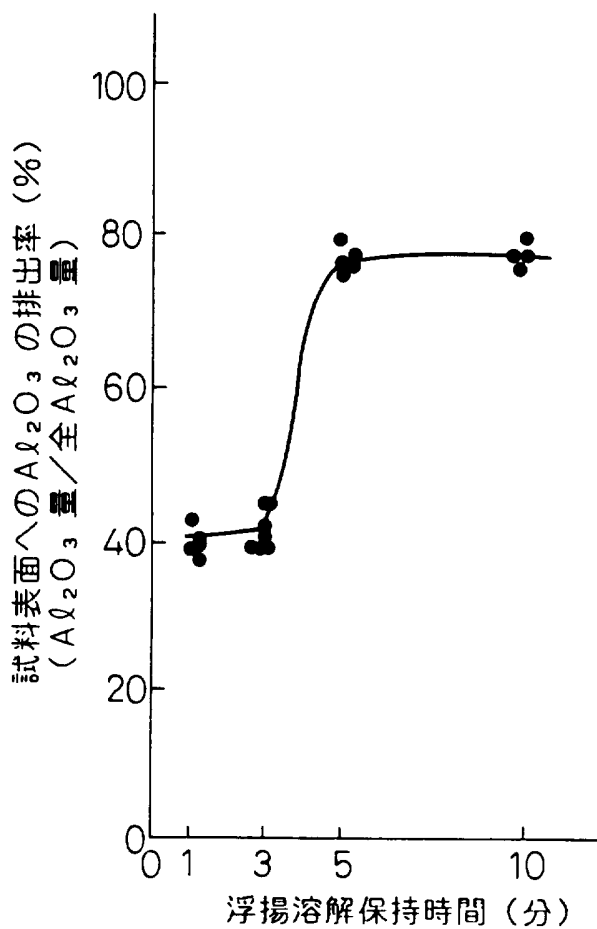


Fig.6

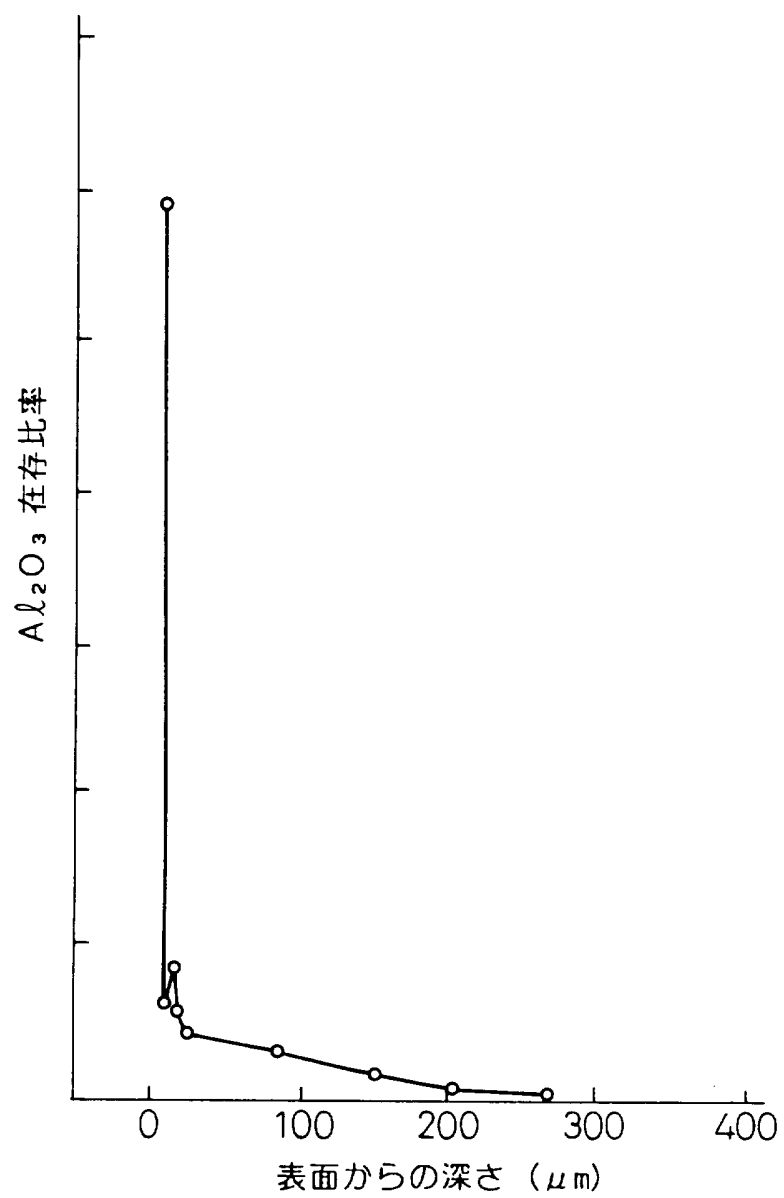


Fig. 7(a)

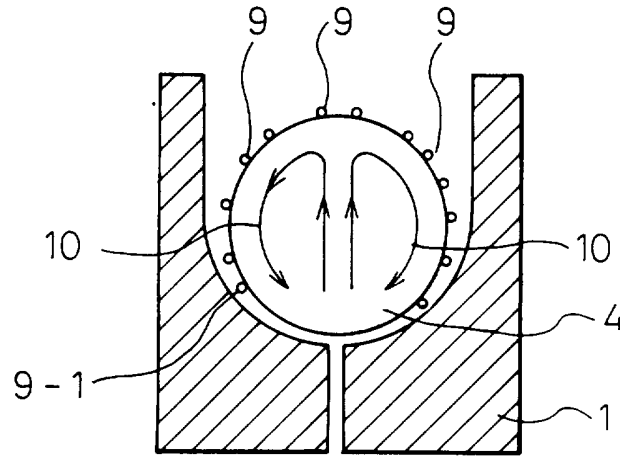


Fig. 7(b)

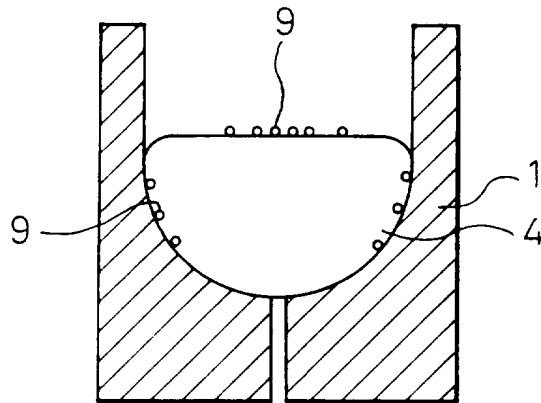


Fig. 8

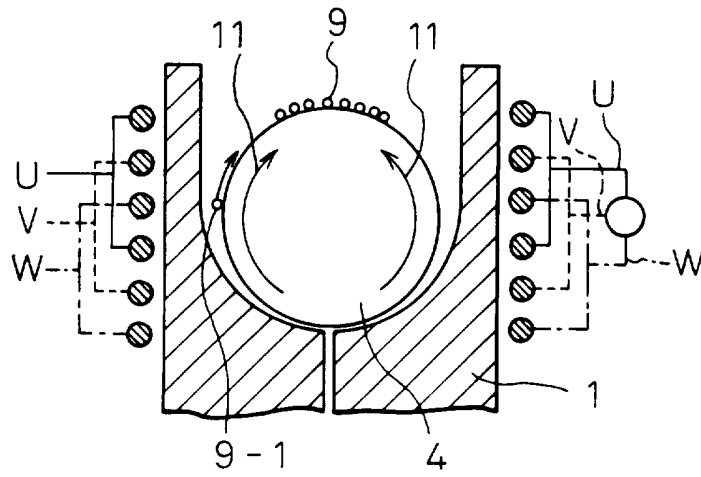


Fig. 9

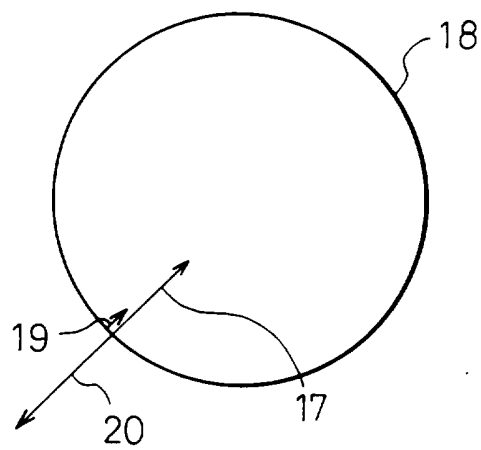


Fig. 10

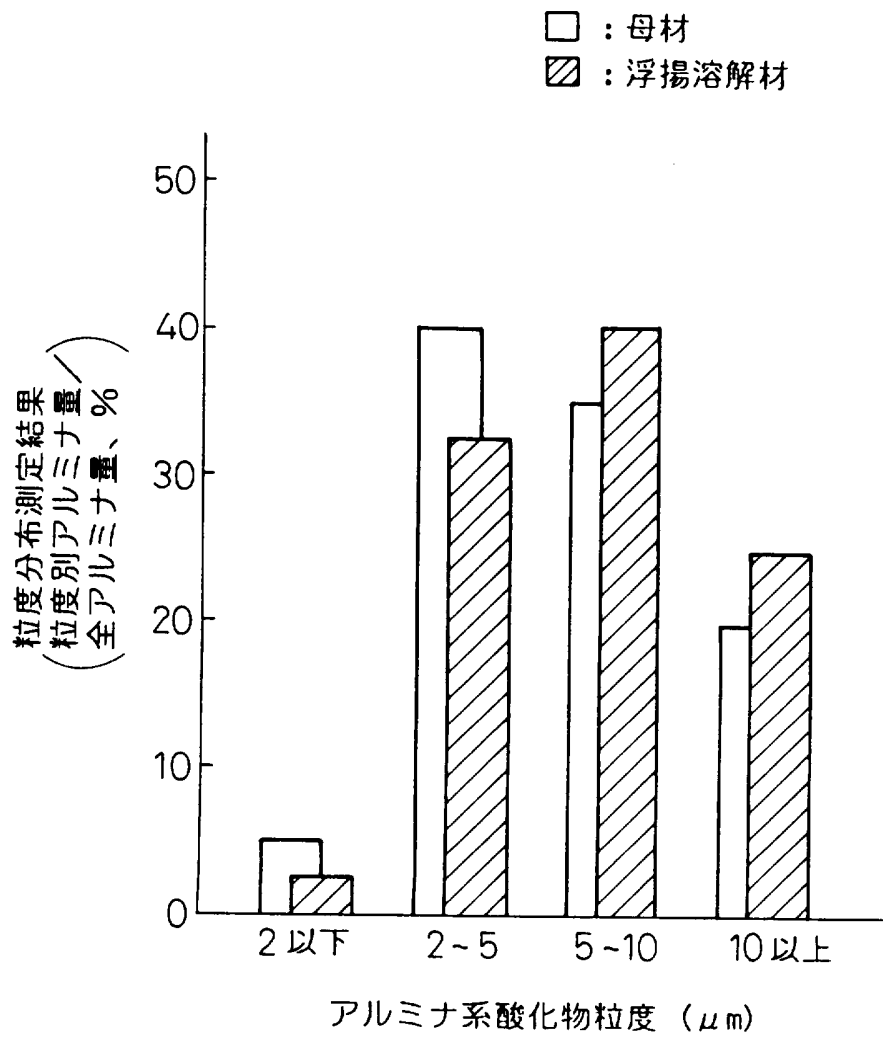


Fig.11

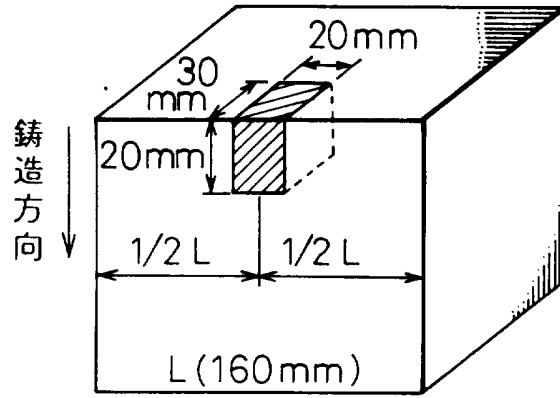


Fig.12

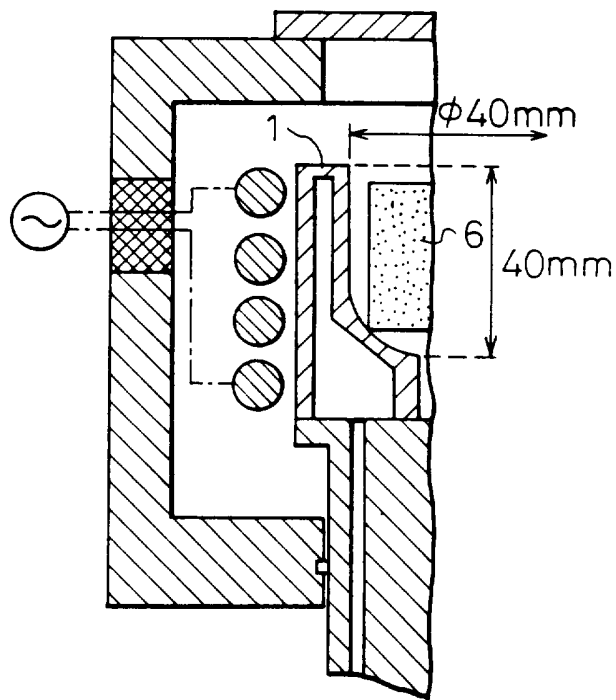


Fig.13(a)

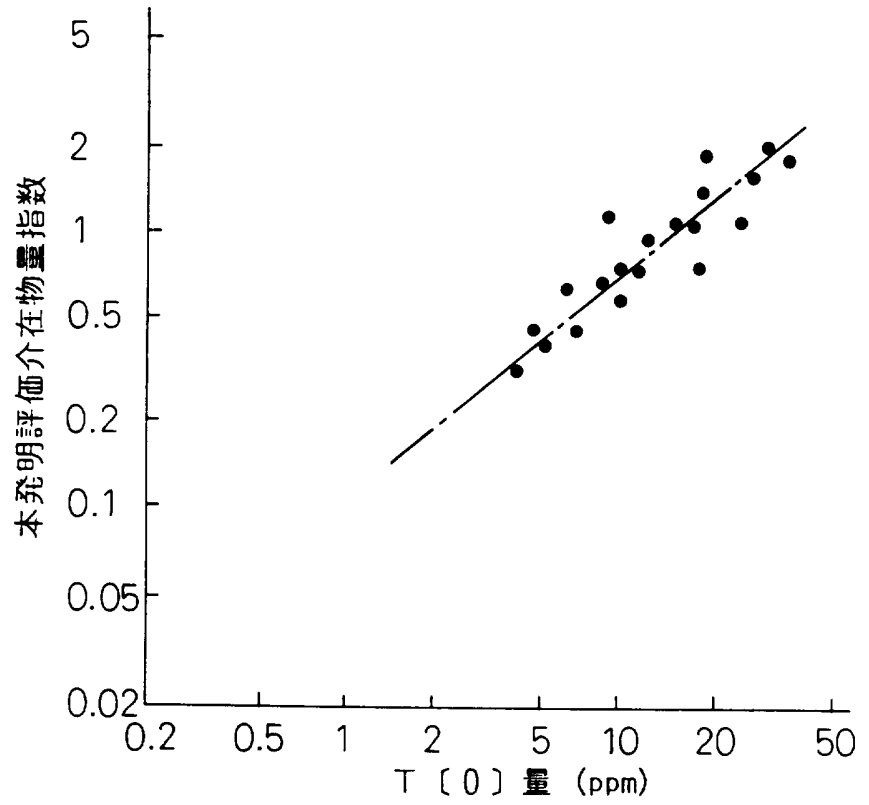


Fig.13(b)

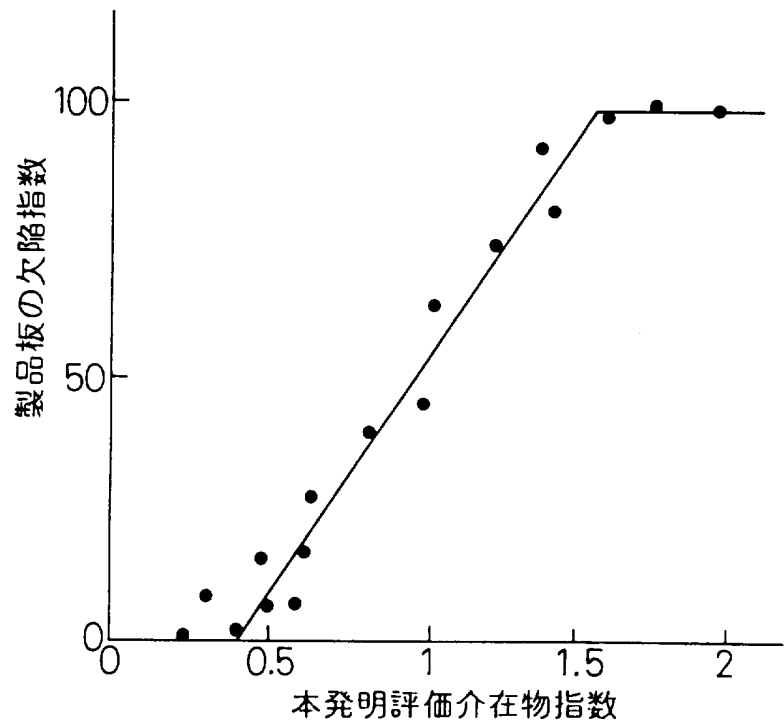


Fig.13(c)

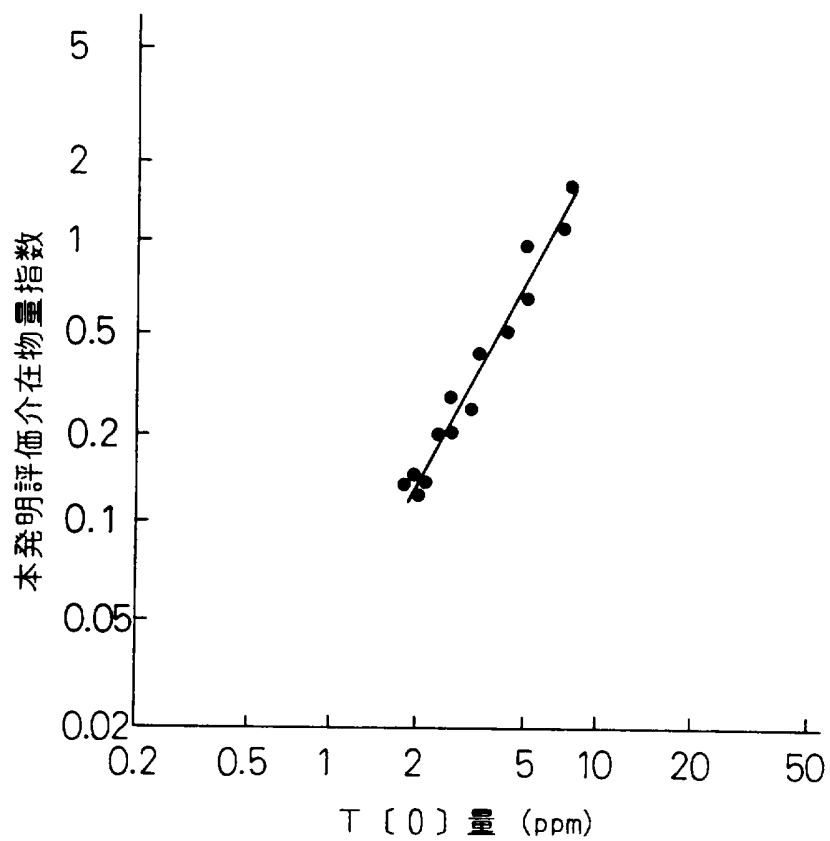


Fig.14

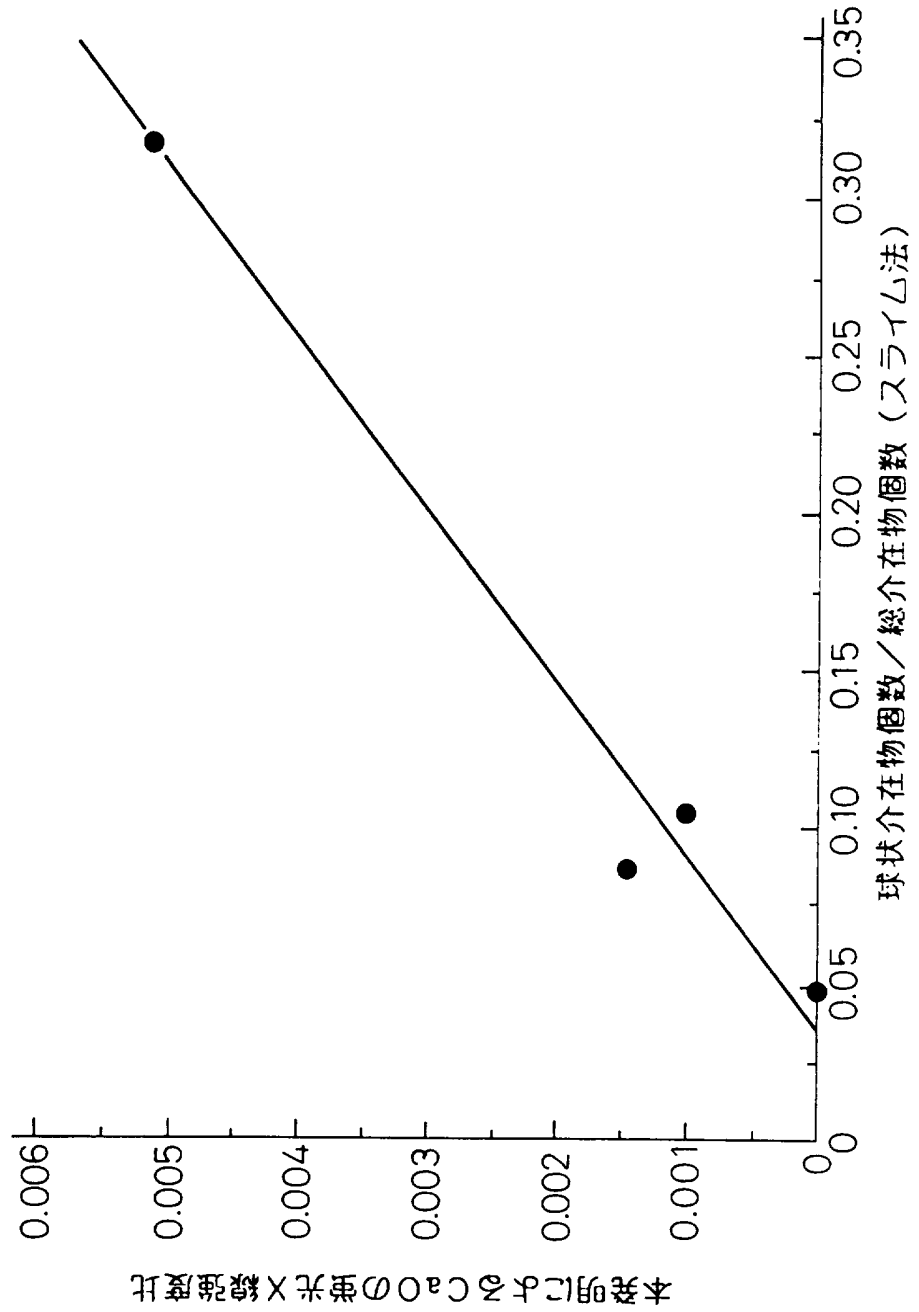


Fig. 15

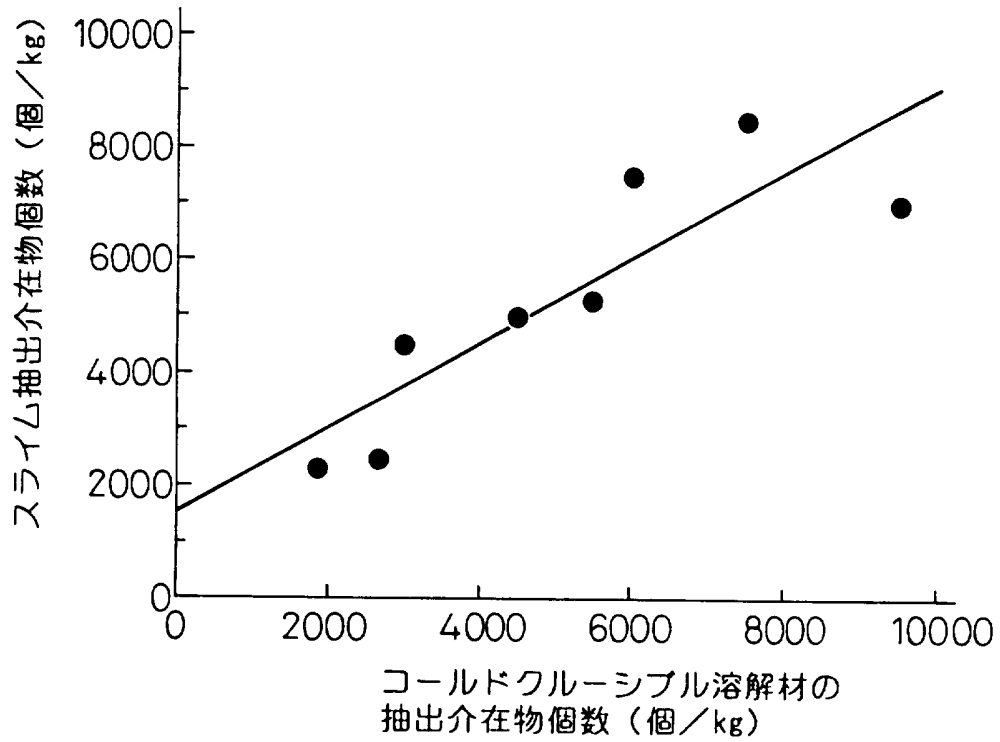


Fig. 16

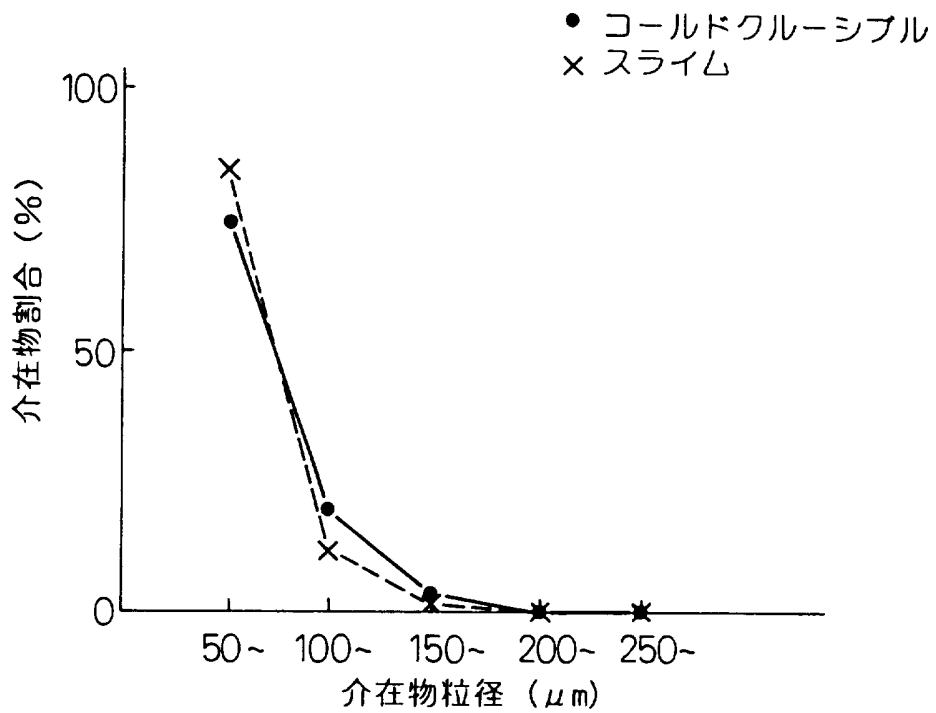


Fig.17

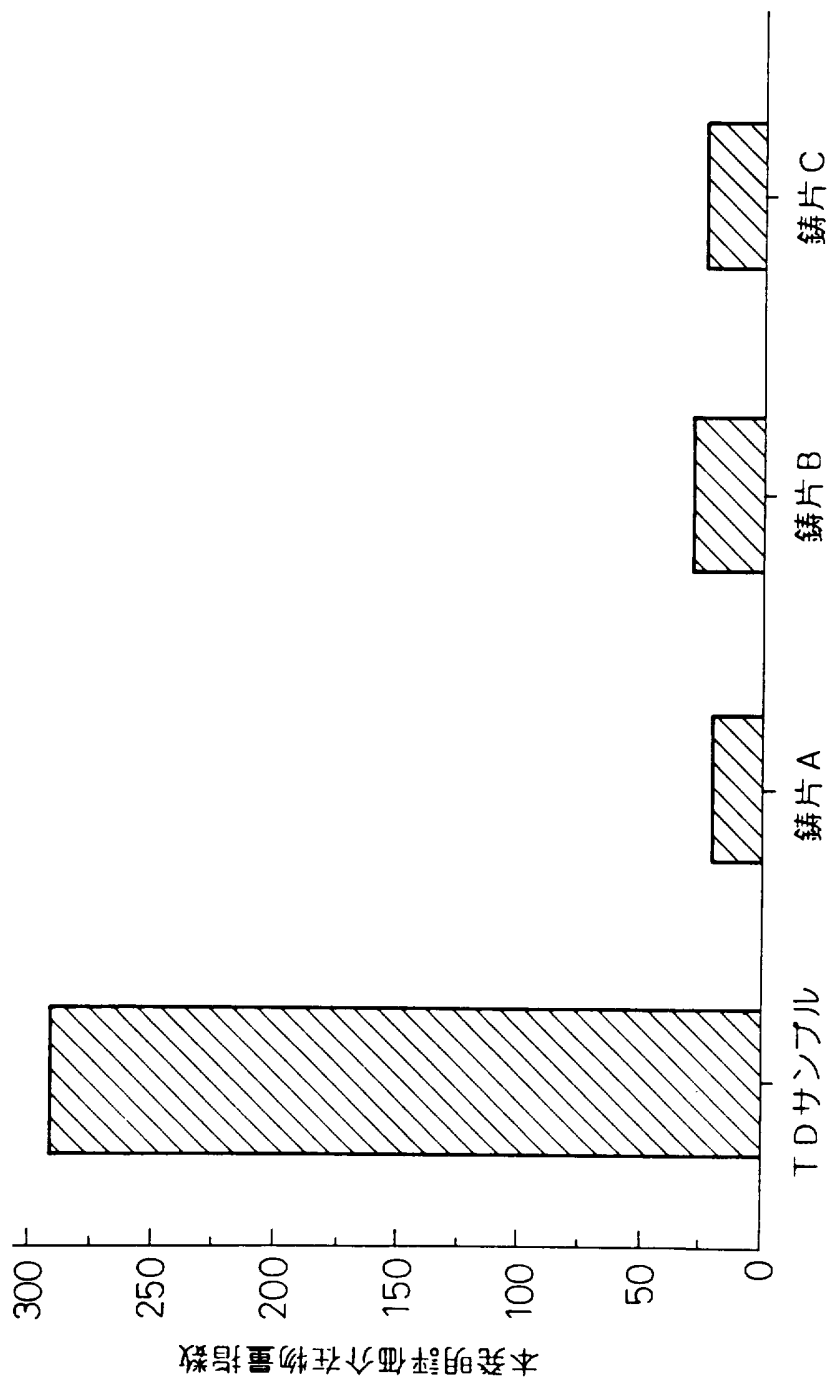


Fig.18

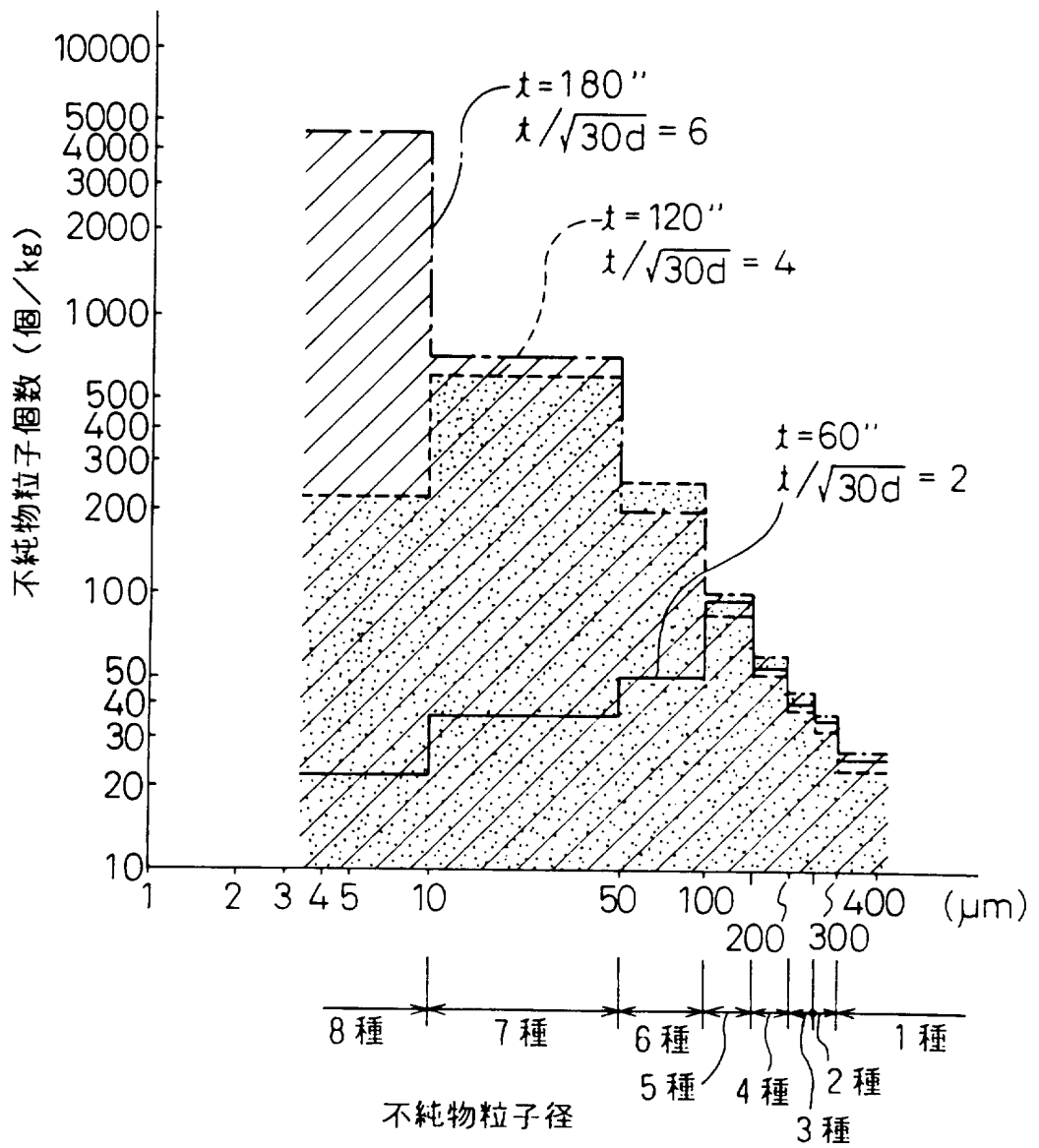


Fig.19

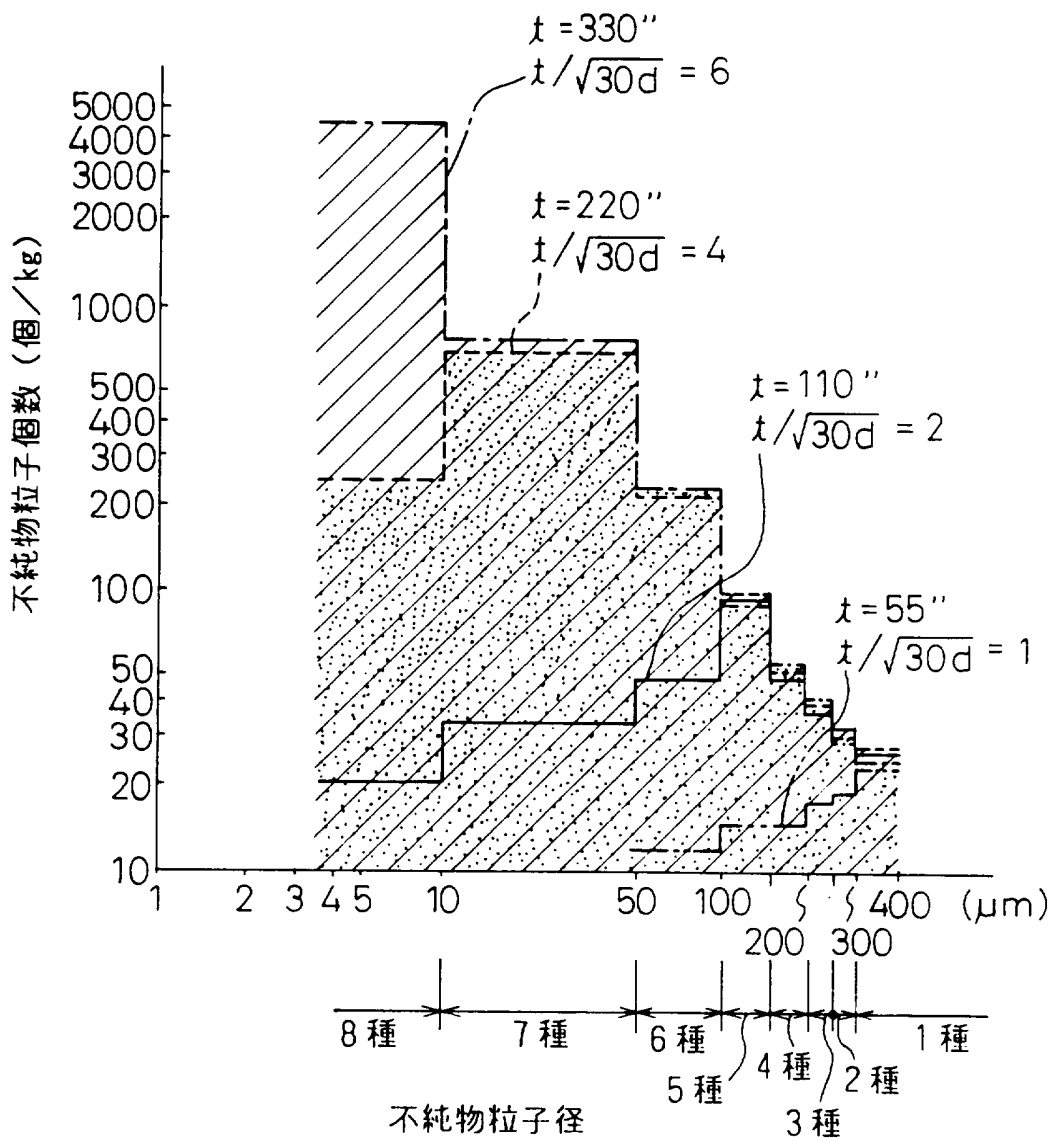


Fig.20

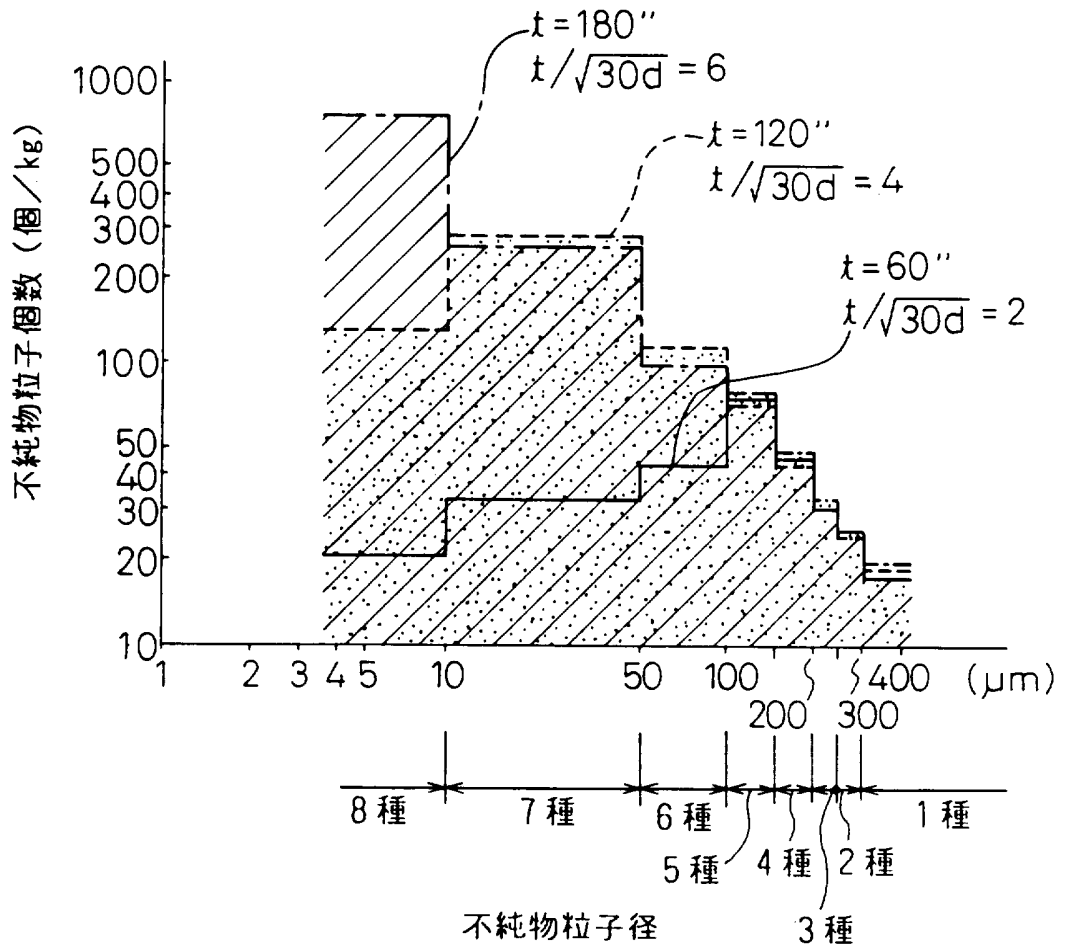


Fig. 21

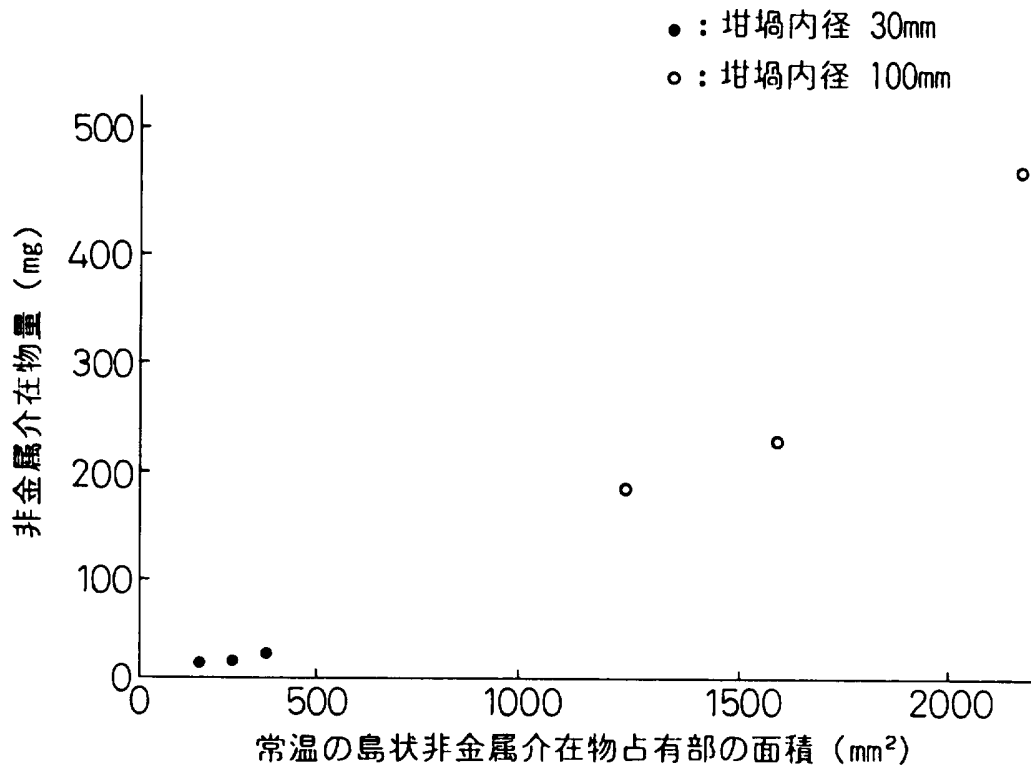


Fig. 22

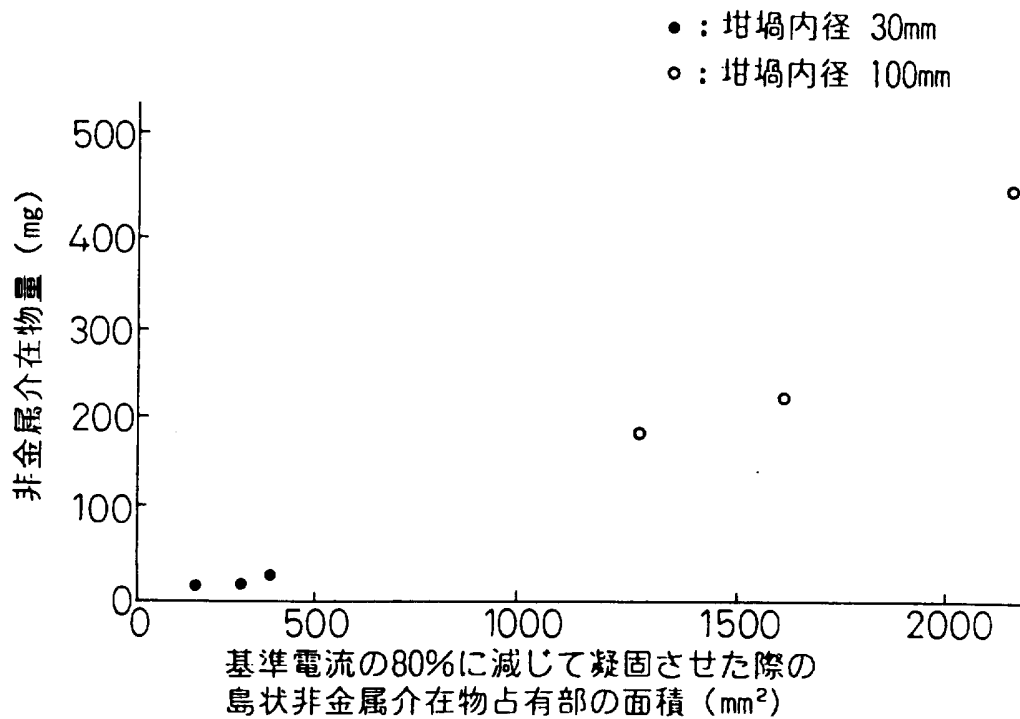


Fig.23

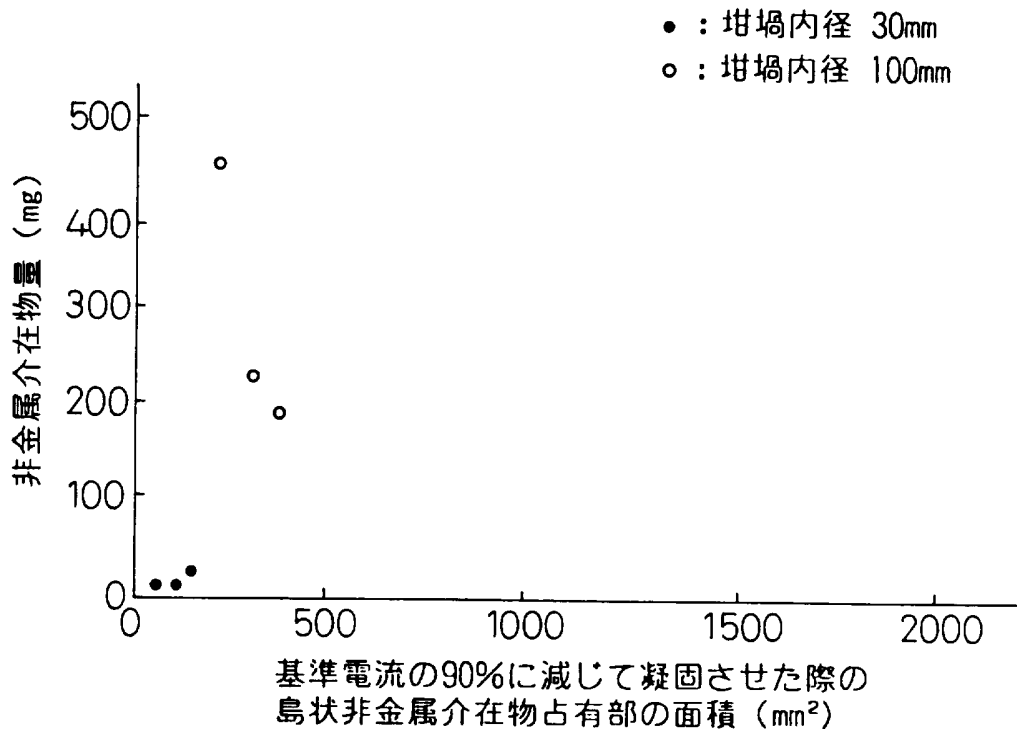
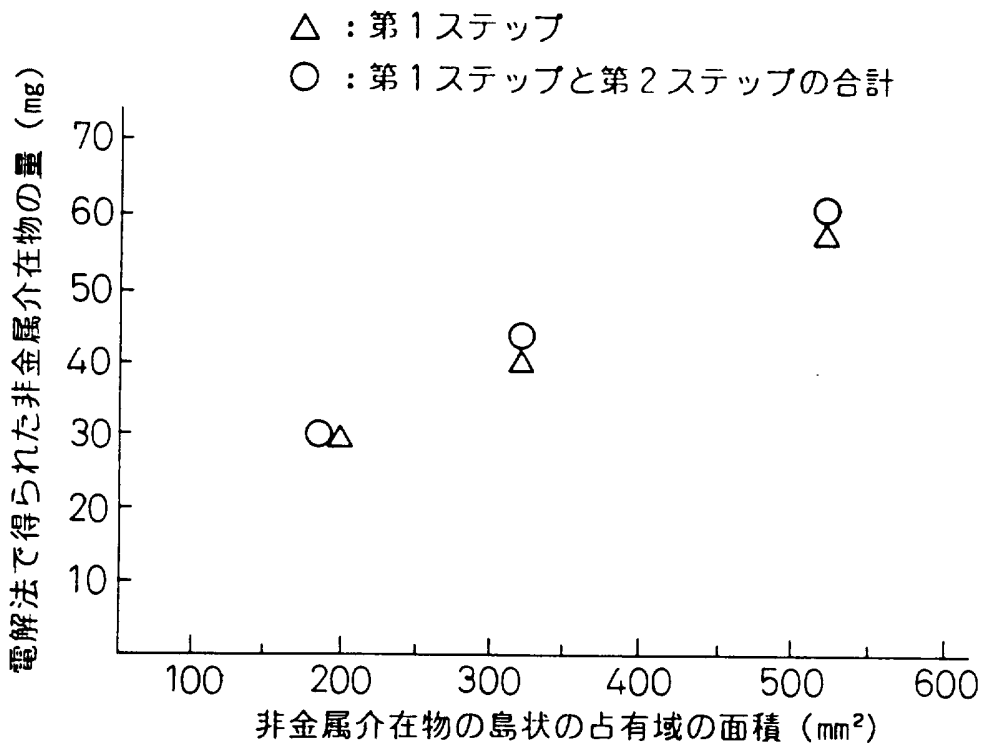


Fig.24



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ G01N33/20 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ G01N33/20 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 7-239327, A (Nippon Steel Corp.), September 12, 1995 (12. 09. 95), Claim (Family: none)	1, 4, 5, 12
PY		2, 3, 6-9
PA		10, 11, 13-15
Y	JP, 58-172596, A (Toshiba Corp.), October 11, 1983 (11. 10. 83), Lines 2 to 6, lower right column, page 3 (Family: none)	2, 6-9
Y	JP, 2-216444, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), August 29, 1990 (29. 08. 90), Claim (Family: none)	3, 6, 7
A	JP, 49-7197, B1 (Westinghouse Electric Corp.), February 19, 1974 (19. 02. 74) & US, 3507144, A	1 - 15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search June 5, 1996 (05. 06. 96)		Date of mailing of the international search report June 25, 1996 (25. 06. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ G01N33/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ G01N33/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 7-239327, A (新日本製鉄株式会社) 12. 9月. 1995 (12. 09. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 12
PY		2, 3, 6-9
PA		10, 11, 13-15
Y	JP, 58-172596, A (株式会社東芝) 11. 10月. 1983 (11. 10. 83), 第3頁右下欄、第2-6行 (ファミリーなし)	2, 6-9
Y	JP, 2-216444, A (三井石油化学工業株式会社) 29. 8月. 1990 (29. 08. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 6, 7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
05. 06. 96

国際調査報告の発送日
25.06.96

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
山村 祥子
電話番号 03-3581-1101 内線 3252

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 49-7197, B1 (ウエスチングハウス・エレクトリック・コーポレーション) 19, 2月, 1974 (19. 02. 74) &US, 3507144, A	1-15