



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96190353.8

[45] 授权公告日 2003 年 6 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1112587C

[22] 申请日 1996.3.14 [21] 申请号 96190353.8

[30] 优先权

[32] 1995. 3. 14 [33] JP [31] 54810/1995

[32] 1995. 3. 24 [33] JP [31] 66592/1995

[32] 1995. 5. 18 [33] JP [31] 142456/1995

[32] 1995. 5. 19 [33] JP [31] 121786/1995

[32] 1996. 1. 29 [33] JP [31] 12369/1996

[32] 1996. 1. 29 [33] JP [31] 12370/1996

[32] 1996. 2. 7 [33] JP [31] 21272/1996

[32] 1996. 2. 7 [33] JP [31] 21273/1996

[86] 国际申请 PCT/JP96/00650 1996.3.14

[87] 国际公布 WO96/28729 日 1996.9.19

[85] 进入国家阶段日期 1996.12.17

[71] 专利权人 新日本制铁株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 梅泽一诚 植森龙治 藤健彦
竹内荣一 铃木节雄 千叶光一
近藤裕之 小野昭 渊上胜弘
若生昌光

[56] 参考文献

JP2-216444A 1990.08.29 G01N27/26

JP49-7197B1 1974.02.19

JP58-172596A 1983.10.11 G21D1/00

JP7-239327A 1995.09.12 G01N1/28

审查员 飞竹玲

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

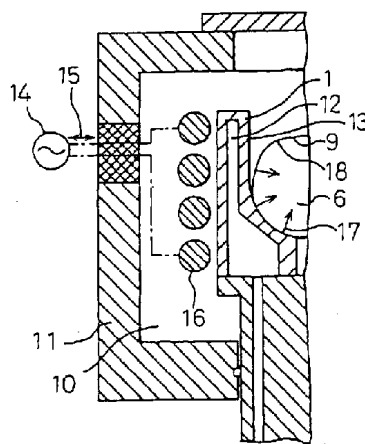
代理人 全 菁

权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图 19 页

[54] 发明名称 金属纯净度评价装置及其方法

[57] 摘要

本发明的特征是, 利用在金属制造过程中采取的试料评价造成制品缺陷的金属中存在的非金属夹杂物粒子数量和组成等时, 为了能够代表性良好、迅速且廉价地进行评价, 用冷却坩埚悬浮熔化装置将金属片悬浮熔化一定时间, 使存在于该金属片内的非金属夹杂物粒子排出到熔融体表面, 使用能量分散型分光器的荧光 X 射线分析法直接分析凝固后弯曲且是非平滑的试料表面, 并通过其他的化学或物理的测定, 根据计测或者分析构成非金属夹杂物粒子的元素量, 鉴定非金属夹杂物量。



1. 金属纯净度评价装置，其特征在于，它是由下述装置构成，即由具有曲率的底面和具有向上部逐渐扩大的倾斜面的侧壁面构成、且中间插有半径方向的缝隙的水冷金属坩埚和，产生从该水冷金属坩埚的侧壁面朝向中心方向的斥力、从而导通边使金属悬浮边熔化的高频电流的感应线圈和，是非氧化性气氛的容纳容器构成的金属悬浮熔化装置和，将非金属夹杂物聚集于在该悬浮熔化装置中熔化·凝固的金属表面特定位置的金属从该悬浮熔化装置取出、移动到分析装置的搬运装置，以及用于分析聚集的该非金属夹杂物的分析装置。

2. 权利要求1所述的金属纯净度评价装置，其特征在于，它是由下述装置构成，即由以沿圆周方向分割的扇形体构成的上面敞开、下面封闭的水冷金属坩埚和，围绕该金属坩埚而配置的、导通高频电流的感应线圈和，由非氧化性气氛容器构成的金属悬浮熔化装置和，将用该悬浮熔化装置熔化·凝固的金属从该水冷金属坩埚中取出、而且移动、能固定在所定分析位置的搬运装置和，分析在该金属表面聚集的非金属夹杂物的能量分散型荧光X射线装置。

3. 权利要求1所述的金属纯净度评价装置，其特征在于，它是由下述装置构成，即由以沿圆周方向分割的扇形体构成的上面敞开、下面封闭的水冷金属坩埚和，围绕该金属坩埚而配置的、导通高频电流的感应线圈和，非氧化性气氛容器构成的金属悬浮熔化装置和，将用该悬浮熔化装置熔化·凝固的金属从该水冷金属坩埚中取出且搬运到所定的处理装置中的金属搬运装置和，在用该处理装置熔化·凝固的金属表面上浓缩的非金属夹杂物进行提取的酸溶解或电解装置。

4. 权利要求1所述的金属纯净度评价装置，其特征在于，它是由下述装置构成，即由以沿圆周方向分割的扇形体构成的上面敞开、下面封闭的水冷金属坩埚和，围绕该金属坩埚而配置的、在其内部导通边使熔融金属悬浮熔化、边给予在该熔融金属表面沿坩埚壁向上移动

推力的高频3相交流电流的感应线圈和，非氧化性容器构成的金属悬浮熔化装置和，分析在用该悬浮熔化装置熔化·凝固的金属表面上聚集的非金属夹杂物的辉度差面积换算装置。

5. 权利要求1所述的金属纯净度评价装置，其特征在于，供给在线圈中流动电流的装置是单相交流电流。

6. 权利要求2—4中任一项所述的金属纯净度评价装置，其特征在于，坩埚底面的形状具有用对称面将以垂直轴作为对称轴的旋转体二分之一切开的底部形状和保持与该对称面相同或者上面扩大的类似水平断面形状的圆锥台上部形状。

7. 权利要求2—4中任一项所述的金属纯净度评价装置，其特征在于，坩埚的底面是内面直径的90%以上的底面形成平面状。

8. 金属纯净度评价方法，其特征在于，采用由下述装置构成的金属纯净度评价装置：即，由具有曲率的底面和具有向上部逐渐扩大的倾斜面的侧壁面构成、且中间插有半径方向的缝隙的水冷金属坩埚和，产生从该水冷金属坩埚的侧壁面朝向中心方向的斥力、从而导通边使金属悬浮边熔化的高频电流的感应线圈和，是非氧化性气氛的容纳容器构成的金属悬浮熔化装置和，将非金属夹杂物聚集于在该悬浮熔化装置中熔化·凝固的金属表面特定位置的金属从该悬浮熔化装置取出、移送到分析装置的搬运装置，以及用于分析聚集的该非金属夹杂物的分析装置，

其中，利用悬浮熔化装置将金属片悬浮熔化一定时间，使存在该金属片内的非金属夹杂物排出到熔融体表面，通过使用能量分散型分光器的荧光X射线分析法直接分析凝固后是弯曲且是非平滑的金属表面，计测构成非金属夹杂物的元素量，鉴定非金属夹杂物量。

9. 权利要求8所述的金属纯净度评价方法，其特征在于，利用悬浮熔化装置将金属片悬浮熔化一定时间，使存在于该金属片内的非金属夹杂物排出到熔融体表面，将熔化时最上点和最下点连结起来的轴为中心间歇或连续地旋转，通过使用能量分散型分光器的荧光X射线分析金属表面的分析方法，直接分析凝固后弯曲且是非平滑金属表面，

计测构成非金属夹杂物的元素量，鉴定类别或起源不同的非金属夹杂物量。

10. 金属纯净度评价方法，其特征在于，采用由下述装置构成的金属纯净度评价装置：即，由具有曲率的底面和具有向上部逐渐扩大的倾斜面的侧壁面构成、且中间插有半径方向的缝隙的水冷金属坩埚和，产生从该水冷金属坩埚的侧壁面朝向中心方向的斥力、从而导通边使金属悬浮边熔化的高频电流的感应线圈和，是非氧化性气氛的容纳容器构成的金属悬浮熔化装置和，将非金属夹杂物聚集于在该悬浮熔化装置中熔化·凝固的金属表面特定位置的金属从该悬浮熔化装置取出、移送到分析装置的搬运装置，以及用于分析聚集的该非金属夹杂物的分析装置，

其中，利用悬浮熔化装置将金属片悬浮熔化一定时间，使存在于该金属内的非金属夹杂物排出到熔融体表面，将凝固后的金属表面用酸溶液进行溶解或者在水溶液系溶液、非水溶液系溶液中进行电解，提取过滤非金属夹杂物，称量·分析过滤后的非金属夹杂物，或者按粒度级别进行分离后称量·分析过滤后的非金属夹杂物。

11. 权利要求 10 所述的金属纯净度评价方法，其特征在于，使金属内的非金属夹杂物聚集在悬浮金属熔液表面的悬浮金属熔液保持时间 t (秒)是在下述(1)式的范围内，

$$1 \leq t/\sqrt{(30d)} \leq 20 \quad (1)$$

其中 d 是坩埚的最大内径(mm)。

12. 权利要求 11 所述的金属纯净度评价方法，其特征在于，变化 $t/\sqrt{(30d)}$ (t : 悬浮金属熔液的保持时间(秒)， d : 坩埚最大内径(mm)) 进行悬浮熔化处理，调查每一个 $t/\sqrt{(30d)}$ 以最大频度发生的非金属夹杂物直径 L 后，预先掌握 $t/\sqrt{(30d)}$ 和 L 的关系，在进行其他金属的纯净度评价时，将 $t/\sqrt{(30d)}$ 选定在希望的值，对这些其他金属进行悬浮熔化处理，根据该选定的 $t/\sqrt{(30d)}$ ，在这些其他金属中以最大频度发生的非金属夹杂物直径 L 推定为与预先掌握的关系相同，测定在这些其他金属中直径为 L 的非金属夹杂物发生量 N ，以该 N 作为

这些其他金属的纯净度进行评价。

13. 权利要求 12 所述的金属纯净度评价方法，其特征在于，测定这些其他金属中直径为 L 以上的 L_1 、 L_2 ……的非金属夹杂物发生量 N_1 、 N_2 ……，以该 N_1 、 N_2 ……作为这些其他金属的纯净度进行评价。

14. 权利要求 10 所述的金属纯净度评价方法，其特征在于，从被排出的非金属夹杂物中最大直径者之中选择 10 个以上粒子，利用极值统计法推断存在于切取该金属片的金属中的最大粒径的非金属夹杂物直径。

15. 金属纯净度评价方法，其特征在于，采用由下述装置构成的金属纯净度评价装置：即，由具有曲率的底面和具有向上部逐渐扩大的倾斜面的侧壁面构成、且中间插有半径方向的缝隙的水冷金属坩埚和，产生从该水冷金属坩埚的侧壁面朝向中心方向的斥力、从而导通边使金属悬浮边熔化的高频电流的感应线圈和，是非氧化性气氛的容纳容器构成的金属悬浮熔化装置和，将非金属夹杂物聚集于在该悬浮熔化装置中熔化·凝固的金属表面特定位置的金属从该悬浮熔化装置取出、移送到分析装置的搬运装置，以及用于分析聚集的该非金属夹杂物的分析装置，

其中，聚集在金属熔液顶部表面的非金属夹杂物的测定是，在使金属试料悬浮熔化后切断高频电流，用 CCD 照像机拍摄冷却中的金属试料表面和非金属夹杂物的辉度差，对该图像进图像处理，测定非金属夹杂物的岛状占有面积。

金属纯净度评价装置及其方法

技术领域

本发明涉及物理或化学地检测有关金属中的非金属夹杂物,例如从钢中迅速排出到表面并聚集在表面的非金属夹杂物,作为其总量评价或者按主成分粒度级别分布评价,精度良好地求出存在于金属中的非金属夹杂物比率的金属纯净度评价装置及其方法。

背景技术

作为金属,下面例举出钢的情况加以说明。存在于钢中的非金属夹杂物粒子,例如在铝镇静钢中,钢中的氧与添加的铝发生反应生成的氧化铝系夹杂物,包含起因于炼钢炉渣的石灰·二氧化硅等的炉渣系夹杂物,连续铸造时的铸型润滑剂引起的粉末系夹杂物等,在薄板、线材等轧制成形时的中间产品或最终产品中,因为与裂纹和破损等缺陷有关,所以以种种方法进行评价,作为质量管理而进行。

另一方面,在产品中发现缺陷的情况下,材料经各种过程进行制造,在最终阶段报废,在成本上也成为大问题。因此,在质量管理的早期阶段期望增加质量评价。特别是夹杂物的存在决定于金属的精炼、凝固阶段,所以迄今可以实施各种评价技术。

即使金属之中,钢的夹杂物评价技术,例如在第3版铁钢便览Ⅱ炼铁·炼钢(日本铁钢协会编,昭和54年10月15日丸善发行)中已有描述,但已知有基于钢中的氧浓度的总氧(T[O])法,用于评价大型夹杂物所使用的电解提取的残渣法,放大观察金属断面、评价夹杂物的显微镜法等。这些技术一般如表1中所示那样,因为各自的特征,所以在成为调查对象的夹杂物种类和大小上有限制,并且由于评价方法花费时间,而成为问题。

另外,也已知道,用于预测产品缺陷的中间制品的信息不充分。即,如表1所示,在以往的方法中,评价试料不能充分代表中间制品的质量,在试料的评价时需重要长时间,或者用像EB(电子束熔化)

法那样,熔化中的过热过大的方法,在评价中存在夹杂物变质等问题。

另外,泥渣法作为精度比较好的方法而广泛使用,但为了电解约1kg的试料全体,需要数日到数十日的极长时间。

另外,在利用少量的金属试料进行评价时,因为等于评价多量金属的一部分的金属片试料,所以为了严格地评价金属整体的纯净度,需要从同一金属片采取许多试料,这妨碍评价的快速化。

表 1

名称	夹杂物粒径	评价数量 所需时间	其他
显微镜	40 μm 以下	100 处 25mm ² 数日	
T[O]	—	—	
泥渣	40 μm 以上	数 kg 数日~数 10 日	
EB	200 μm 以下	2g(数个)1 日	因减压成分蒸发
本发明	无限制	数 100g~数 kg 10 分程度	在 Ar 大气压下 无成分蒸发

另外,熔化方法虽然与 EB 法不同,但在作为相同的熔化提出法考虑的方法中考虑使用冷却坩埚法的感应熔化提出法。也就是说,是消除 EB 法的高温熔化和由此而引起的夹杂物变质,用少量的评价体积作为代表值的不充分等缺点的方法。作为测定以该冷却坩埚悬浮熔化法制作的试料表面的夹杂物的方法,例如有在“Evaluation of alloy cleanliness in superclean materials”K.C. Millset al., Turkdogan Symposium Proceedings, pp. 105—112(1994)文献中记载的用扫描电子显微镜观察表面夹杂物的方法。但是该文献仅指出由于冷却坩埚本身的特性作为评价方法的问题点,不是工业上廉价且迅速的金属表面大范围的非金属夹杂物的评价方法。

图 1(a)和图 1(b)是冷却坩埚装置的重要部分的说明图,图 1(a)是平面说明图,图 1(b)是图 1(a)的 1—1 纵剖面说明图,图中 1(1—1、……1—8)是形成坩埚的例如 8 个内部被水冷却的铜制扇形体,以

插装在数个大致等间隔位置中的缝隙3的间隔彼此邻近配设而形成坩埚。图中2是高频线圈,围绕坩埚而配置。

图2(a)和图2(b)是冷却坩埚的作用说明图。在高频线圈2中箭头5方向的高频电流一旦流动,就在扇形体1的高频线圈2侧产生箭头6—1方向的感应电动势。然而因为扇形体被缝隙3相互隔离,所以感应电流不在邻接的其他扇形体中流动,在扇形体1的高频线圈的相反侧,成为箭头6—2方向的感应电流而流动。图中4是金属试料。在金属试料4中,由于箭头6—2方向的感应电流,涡流电流沿箭头7方向流动。利用该箭头7方向的涡流电流加热熔化金属片4。此时,因为在熔融的金属4中流动箭头7方向的涡流电流,所以利用在扇形体1中流动的箭头6—2方向的感应电流,斥力8沿金属中心方向起作用,借助该斥力8熔融金属4与扇形体1保持非接触的悬浮状态。

冷却坩埚法在非氧化气氛中使金属试料悬浮熔化,保持悬浮金属熔液。在该保持期间,金属试料内的非金属夹杂物如图2(b)的9所示排出到金属熔液表面。在保持一定时间后,一旦切断在线圈中流动的电流,金属熔液就以非金属夹杂物聚集在表面的状态进行凝固。通过测定聚集在凝固体表面的该非金属夹杂物,评价金属片的纯净度。

测定在金属片内部分散存在的非金属夹杂物的以往方法,测定是烦琐的,在测定中需要长的时间,而冷却坩埚法,因为非金属夹杂物聚集在凝固体的表面,所以聚集在表面的非金属夹杂物的测定是简易的,而且可以在短时间内进行。另外,测定分散存在于金属中的非金属夹杂物的以往方法中,试料是极小的。作为钢的代表值是不准确的。另一方面,冷却坩埚法,可以使数gr(克)至数kg的金属片一次悬浮熔化,比以往试料的量多,作为钢的代表值也能进行比以往准确的评价。

发明的公开

着眼于上述迄今仍成为问题的课题,如果能迅速评价对应于金属锭制品质量的中间制品质量,就能大幅度改进成本、时间问题,从

而完成了本发明。

即,本发明的目的在于解决在中间制品质量评价中作为评价试料的代表性问题、测定时间和成本问题,以及把握夹杂物不变质状态等课题。另外,仅简单地进行了冷却坩埚处理,只是在试料表面聚集非金属夹杂物,像在上述报告中那样使用显微镜调查其表面,加上统计个数等花费时间就不可能达到所期望的目的。

本发明为了达到上述的目的,提供将由冷却坩埚产生的非金属夹杂物集中在对分析最有利的位置上,能高效率地进行全量测定的装置及方法。

本发明的要点如下。

(1)金属纯净度评价装置,其特征在于,它是由下述装置构成:由具有曲率的底面和具有向上部逐渐扩大的倾斜面的侧面壁构成、而且中间插有半径方向的缝隙的水冷金属坩埚和,产生从上述水冷金属坩埚的侧壁面朝向中心方向的斥力、而使得金属边悬浮边熔化的高频电流导通的感应线圈和,是非氧化性气氛的容纳容器构成的金属悬浮熔化装置和,将非金属夹杂物聚集于在上述悬浮熔化装置中熔化·凝固的金属表面特定位置的金属从上述悬浮熔化装置取出、移动到分析装置中的搬运装置和,用于分析上述聚集的非金属夹杂物的装置。

(2)在(1)中记载的金属纯净度评价装置,其特征在于,它是由下述装置构成:由以沿圆周方向分割的扇形体构成的上面敞开、下面封闭的水冷金属坩埚和,围绕坩埚而配置的、导通高频电流的感应线圈和,非氧化性气氛容器构成的金属悬浮熔化装置和,将利用上述悬浮熔化装置熔化·凝固的金属从上述水冷金属坩埚取出且移送,使金属能安置在给定的分析位置的搬运装置和,分析聚集在上述金属表面的非金属夹杂物的能量分散型荧光 X 射线装置。

(3)在(1)中记载的金属纯净度评价装置,其特征在于它是由下述装置构成:由以沿圆周方向分割的扇形体构成的上面敞开、下面封闭的水冷金属坩埚和,围绕坩埚而配置的、导通高频电流的感应线圈和,非氧化性气氛容器构成的金属悬浮熔化装置和,从该水冷坩埚取

出由上述悬浮熔化装置熔化·凝固的金属,且能搬运到给定处理装置的金属搬运装置和,将在由上述处理装置熔化·凝固的金属表面浓缩的非金属夹杂物进行提取的酸溶解或电解装置。

(4)在(1)中记载的金属纯净度评价装置,其特征在于,它是由下述装置构成:由以沿圆周方向分割的扇形体构成的上面敞开、下面封闭的水冷金属坩埚和,围绕该金属坩埚而配置的,在其内部导通边使熔融金属悬浮熔化,边在上述熔融金属表面给予沿坩埚壁向上方移动推力的高频3相交流电流的感应线圈和,非氧化性气氛容器构成的悬浮熔化装置和,分析聚集在由上述悬浮熔化装置熔化·凝固的金属表面的非金属夹杂物的辉度差面积换算装置。

(5)在(1)中记载的金属纯净度评价装置,其特征在于,供给在感应线圈中流动电流的装置是单相交流电流。

(6)在(2)——(4)中的任一项中记载的金属纯净度评价装置,其特征在于,坩埚的内面形状具有以对称面将以垂直轴作为对称轴的旋转体二分之一切断的底部形状和保持与该对称面相同或者向上扩大的相似水平断面形状的圆锥台上部形状。

(7)在(2)——(4)中的任一项中记载的金属纯净度的评价装置,其特征在于,坩埚的内面的底,是内面直径的90%以上的底面呈平面状地形成。

(8)金属纯净度的评价方法,其特征在于,利用悬浮熔化装置使金属片悬浮熔化一定时间,使存在于上述金属片内的非金属夹杂物排出到熔融体表面,通过使用能量分散型分光器和荧光X射线分析法直接分析凝固后是弯曲且非平滑的金属表面,计测构成非金属夹杂物的元素量,鉴定非金属夹杂物量。

(9)在(8)中记载的金属纯净度评价方法,其特征在于,利用悬浮熔化装置使金属片悬浮熔化一定时间,使存在于上述金属片内的非金属夹杂物排出到熔融体表面,以连接熔化时的最上点和最下点的轴为中心、间断或连续地旋转凝固后是弯曲且非平滑的金属,通过使用能量分散型分光器的荧光X射线分析法直接分析金属表面,计测构成非金属夹杂物的元素,鉴定类别或来源不同的非金属夹杂物量。

(10)金属纯净度评价方法,其特征不在于,利用悬浮熔化装置使金属片悬浮熔化一定时间,使存在于上述金属片内的非金属夹杂物排出到熔融体表面,利用酸溶液溶解凝固后的金属表面或者在水溶液系溶液、非水溶液系溶液中电解凝固后的金属表面,提出过滤非金属夹杂物,进行称量·分析过滤的非金属夹杂物,或者在将过滤的非金属夹杂物按粒度级别进行分离后,进行称量·分析。

(11)在(10)中记载的金属纯净度评价方法,其特征不在于,使金属内的非金属夹杂物聚集在悬浮金属熔液表面的悬浮金属熔液的保持时间 t (秒)是在下述(1)式的范围内。

$$1 \leq t/\sqrt{(30d)} \leq 20 \quad (1)$$

但 d 是坩埚的最大内径(mm)

(12)金属纯净度评价方法,其特征不在于,聚集在金属熔液顶部表面的非金属夹杂物的测定是在金属试料悬浮熔化后切断高频电流,用 CCD 照像机拍摄冷却中的金属试料的表面和非金属夹杂物的辉度差,对该影像进行图像处理,测定非金属夹杂物的岛状占有面积。

(13)在(11)中记载的金属纯净度评价方法,其特征不在于,变化 $t/\sqrt{(30d)}$ (t : 悬浮金属熔液的保持时间(秒)、 d : 坩埚的最大内径(mm)), 进行悬浮熔化处理,调查每一个 $t/\sqrt{(30d)}$ 以最大频度产生的非金属夹杂物的直径 L 后,预先掌握 $t/\sqrt{(30d)}$ 与 L 的关系,在进行其他的金属纯净度评价时,将 $t/\sqrt{(30d)}$ 选定在所期望的值,对该其他金属进行悬浮熔化处理,根据选定的 $t/\sqrt{(30d)}$ 在上述其他金属中以最大频度产生的非金属夹杂物的直径 L ,推定为与预先掌握的关系相同,测定在上述其他金属中直径为 L 的非金属夹杂物的产生量 N ,以该 N 作为上述其他金属的纯净度进行评价。

(14)在(13)中记载的金属纯净度评价方法,其特征不在于,测定该其他金属中直径为 L 以上的 L_1 、 L_2 、……的非金属夹杂物的产生量 N_1 、 N_2 、……,以该 N_1 、 N_2 、……作为该其他金属的纯净度进行评价。

(15)在(10)中记载的金属纯净度评价方法,其特征不在于,从排出的非金属夹杂物之中的最大直径者中选择 10 个以上的粒子,利用极

值统计法推断在采集该金属片的金属中存在的最大粒径的非金属夹杂物直径。

对附图的简要说明

图 1(a)是冷却坩埚装置的重要部分的说明图,图 1(b)是图 1(a)的 $\uparrow$ — $\uparrow$ 纵剖面图。

图 2(a)是冷却坩埚的作用说明图,图 2(b)是图 2(a)的纵剖面图。

图 3 是表示冷却坩埚装置的坩埚形状的说明图。

图 4 是表示高频电流和涡流电流的流动的说明图。

图 5 是表示悬浮熔化保持时间和非金属夹杂物排出率的关系图。

图 6 是表示上浮非金属夹杂物的在表面深度中存在比率图。

图 7(a)是说明聚集在稳定的悬浮熔化中的悬浮金属熔液表面的非金属夹杂物的移动图,图 7(b)是表示感应线圈通电中止时表面的非金属夹杂物的存在位置图。

图 8 是表示 3 相交流的冷却坩埚装置图。

图 9 是表示作用于熔融金属的电磁力和表面张力等的关系图。

图 10 是表示按照表面电解法的母材和悬浮熔化材的非金属夹杂物分布图。

图 11 是表示悬浮熔化试料的取料位置图。

图 12 是表示在实施例中使用的悬浮熔化用坩埚大小例子图。

图 13(a)是表示实施例 1 的氧化铝分析结果和总氧浓度的关系图,图 13(b)是表示产品缺陷和非金属夹杂物指数的关系图,图 13(c)是表示实施例 3 的氧化铝分析结果和总氧浓度的关系图。

图 14 是表示 CaO 分析结果和按照泥渣(スライム)法的分析结果的关系图。

图 15 是表示冷却坩埚熔化材的提取非金属夹杂物个数和以往的泥渣提取夹杂物个数的关系图。

图 16 是表示非金属夹杂物粒径和非金属夹杂物个数的比率关系图。

图 17 是表示铁试料中的非金属夹杂物的评价例子图。

图 18 是表示利用坩埚最大内径为 30mm 的冷却坩埚的非金属夹杂物粒子的发生状况图。

图 19 是表示利用坩埚最大内径为 100mm 的冷却坩埚的非金属粒子的发生状况图。

图 20 是表示在与图 18 不同的连铸坯中的非金属夹杂物粒子的发生状况图。

图 21 是表示表 3 的凝固后的岛状占有率和非金属夹杂物量的关系图。

图 22 是表示从减至基准电流的 80% 进行凝固的表 3 电流切断后 15 秒后的非金属岛状占有率和非金属夹杂物量的关系图。

图 23 是表示从减至基准电流的 90% 进行凝固的表 3 电流切断后 15 秒后的非金属岛状占有率和非金属夹杂物量的关系图。

图 24 是表示利用表面电解法的非金属岛状占有率和非金属夹杂物量的关系图。

实施发明的最佳方式

在本发明中,为了高效率地进行试料的非金属夹杂物的全量检测,应该使排出的非金属夹杂物的聚集控制在试料的最佳位置,进行悬浮熔化。借此,能够简便迅速地将排出而聚集的位置调节在能量分散型荧光 X 射线装置能够分析的合适位置上。作为其位置,当能够聚集在试料表面部上面的中央部附近的情况下,可以在该位置与 X 射线视野合而为一,另外,当聚集在侧面的表面部的中央部的情况下,通过旋转 X 射线源,可以高效率地分析聚集的非金属夹杂物。作为本发明的特征点,是代表性良好、廉价且能迅速地进行金属纯净度评价。

以下,边参照图 3 边说明本发明方法的具体构成。

在能控制作为非氧化气氛是惰性气体或减压气氛 10 的容器 11 中,配置由沿图 2(a)所示的圆周方向分割的金属扇形体 1 构成、上面敞开、下面封闭的具有水冷 12 的金属坩埚(冷却坩埚)13。关于坩埚的形状,可以是底面具有曲率、侧壁面具有内径向上方扩大倾斜的

形状。坩埚被流有以高频发射器 14 提供的高频电流 15 的水冷线圈 16 围绕。作为对象而预先测定重量的金属试料 6 放置在上述坩埚内,线圈中一旦流过电流,熔融金属 6 就靠所产生的电磁力 17 在水冷金属坩埚 13 内悬浮。此时的高频电流和感应电流的流动说明图是图 4,在高频线圈中一旦流动高频电流,在扇形体的高频线圈侧就产生感应电动势 5。但是因为扇形体被缝隙(スリット)相互隔离,所以感应电流不在相邻接的其他扇形体中流动,在扇形体的高频线圈的相对侧中形成感应电流而流动。在金属试料中因感应电流而流有涡流电流 7。利用该涡流电流 7 使金属片加热并熔化。此时,因为在熔融的金属中流有涡流电流,所以借助在扇形体中流动的感应电流,斥力 8 沿金属的中心方向起作用,依靠该斥力 8 熔融金属与扇形体保持非接触悬浮状态。此时,因为坩埚内部形状是随着向下方其断面积变小,因此越是下方金属中的电磁力作用越强。因此在熔融时,导致图 9 所示的电磁力 17 和表面张力 19 及重力 20 的平衡,熔融金属在坩埚内悬浮。非金属夹杂物比熔融金属的比重轻,而且感应的电磁力以将熔融金属挤到内侧的力的反作用作用在非金属夹杂物上,非金属夹杂物和熔融金属之间因为存在界面张力,所以排到悬浮体外周 18。保持一定时间后,一切断在线圈中流动的电流,熔融金属就凝固,非金属夹杂物聚集在悬浮体表面。

本发明是由使已排出到表面的非金属夹杂物聚集在能迅速评价的位置的发明而构成,以及由为了迅速求出存在于凝固后的非平滑表面上的非金属夹杂物的量、组成、粒径分布的发明而构成。

作为本发明特征的评价排出的非金属夹杂物量的方法是具有以下特征的金屬纯净度评价方法:用冷却坩埚悬浮熔化装置使金属片悬浮熔化一定时间,使存在于该金属片内的非金属夹杂物排出到熔融体表面,再使排出的非金属夹杂物在表面聚集,通过具有能量分散型分光器的荧光 X 射线分析法直接分析悬浮熔化·凝固后的试料表面,计测构成非金属夹杂物的元素量,鉴定非金属夹杂物量。

利用冷却坩埚悬浮熔化装置进行悬浮熔化·凝固的试料表面是弯曲且非平滑的。而且排出到试料表面的非金属夹杂物,呈岛状不

均匀地存在于试料表面。为了迅速且简便地分析以这样的状态存在的非金属夹杂物,在本发明中,在荧光 X 射线分析装置中使用能量分散型分光器,测定较宽的领域($\varnothing$ 数 mm,最好 $\varnothing 10\text{mm}$ 以上)。另外,通过分析凝固的试料整个表面,能够更详细且精度良好地分析非金属夹杂物。本发明通过分析上浮在金属表面的非金属夹杂物能够代表性地表示金属整体的非金属夹杂物的量。

作为本发明其他特征的分析排出的非金属夹杂物的量、组成、粒径分布的方法,是具有以下特征的金屬純淨度評價方法:用冷卻坩堝懸浮熔化裝置使金屬片懸浮熔化一定時間,使存在于金屬片內的非金屬夾雜物排出到熔融體表面,再使排出的非金属夹杂物在表面聚集。此后,懸浮熔化·凝固後的試料表面用酸溶液或鹵素·醇溶液(例如溴甲醇溶液)進行溶解,或者在水溶液系溶液(例如,10%氯化亞鐵溶液、檸檬酸鈉溶液)或非水溶液系溶液(例如乙酰丙酮溶液)中進行電解,提取過濾非金屬夾雜物,秤量·分析過濾的非金屬夾雜物,或者在按粒度進行分離後進行秤量·分析。

再有,本发明是具有以下特征的金屬純淨度評價方法:對金屬變化 $t/\sqrt{(30d)}$ (t : 懸浮熔化的保持時間(秒), d : 坩堝的最大直徑(mm))進行冷卻坩堝處理,調查每一個 $t/\sqrt{(30d)}$ 以最大頻度產生的非金屬夾雜物直徑 L , 預先掌握 $t/\sqrt{(30d)}$ 和 L (雜質粒子的直徑)的關係。然後在評價其他金屬純淨度時,將 $t/\sqrt{(30d)}$ 選定在所希望的值,對其他金屬進行冷卻坩堝處理。根據該選定的 $t/\sqrt{(30d)}$ 在該其他金屬中以最大頻度產生的非金屬夾雜物的直徑 L 推定與上述金屬的情況是相同的,測定在該其他金屬中粒徑是 L 的非金屬夾雜物的產生量 N , 以 N 作為該其他金屬的純淨度進行評價。另外,本發明是具有以下特征的金屬純淨度評價方法:測定在其他金屬中直徑為 L 以上的 L_1 、 L_2 ……的非金屬夾雜物的產生量 N_1 、 N_2 、……,以該 N_1 、 N_2 、……作為該其他金屬的純淨度進行評價。

用顯微鏡等觀察凝固後的金屬表面,從粒徑最大者中選擇有統計意義的個數即最低 10 個以上、希望 40 個以上的非金屬夾雜物,在極值統計紙上畫曲線,推斷最大粒徑的粒子。關於該極值統計紙,例

如在グンベル(贡佩尔)著的极值统计学(生产技术センター新社刊, 昭和53年6月15日第5版)中已详细描述。作为概要, 本方法的情况, 例如形成像以下那样的步骤。熔化金属, 在显微镜下放大提取的非金属夹杂物, 拍摄照片, 测定10处以上希望40个视野内的最大夹杂物粒径。然后, 将测定了个数的非金属夹杂物按大小序号重新排列, 算出累积分布函数, 在极值概率纸上画出线。接着算出回归式, 预测最大非金属夹杂物粒径。按照本发明的方法能够代表性良好、廉价且快速地进行金属纯净度评价。

坩埚是如上述的形状, 例如是共知的(例如, 第129·130回西山纪念技术讲座: 电磁力を利用したマテリアルプロセッシング(利用电磁力的材料处理), 平成元年4月28日, 社团法人, 日本铁钢协会发行)间歇型或称作悬浮熔化型的上面敞开、下面封闭的坩埚。

图5是表示试料中的氧化铝排出率和悬浮熔化保持时间的关系图。从该图可知, 冷却坩埚悬浮熔化法可悬浮熔化数10gr至数kg程度的试料, 从使用100g金属片的本发明人的试验结果可知, 若如图5所示保持3分钟以上的熔化, 则排出约80%的试料中的非金属夹杂物, 即使熔化保持时间延长到3分钟以上, 排出率也不变化。从本发明人的实验结果可知, 排出到表面的非金属夹杂物和杂质大部分存在于表层约 $30\mu\text{m}$ 的深度。(参照图6)另一方面, X射线的透过率, 铁是约 $100\mu\text{m}$ 程度, 作为非金属物的代表的氧化铝是数 $10\mu\text{m}$ 程度。因此, 仅仅直接测定存在排出的非金属夹杂物的领域, 像本发明那样使用荧光X射线分析法是效率最好的。

在悬浮熔化后再凝固的试料表面是弯曲面, 而且是非平滑面。因此以通常的元素分析使用的波长分散型荧光X射线不能测定本试料。因而, 本发明即使牺牲一些分析精度, 也使用能测定弯曲且非平滑面的能量分散型荧光X射线分析法。

另外, 如上所述, 排出在试料表面的非金属夹杂物以岛状存在, 以极不均匀的状态存在于试料表面。从本发明人的实验可知, 为了分析像这样状态的非金属夹杂物, 或需要一次测定数mm的范围, 或需要以数个部位测定小区域。实际上, 若使一次X射线束达到

10mm 以上进行测定,则得到精度良好的测定结果。如可能,希望尽可能在试料表面的整个区域照射一次 X 射线。

另一方面,目前市售的荧光 X 射线分析装置多数是,使一次 X 射线束缩小变细,测定微小领域的方法是主流。像本发明那样,使一次 X 射线束扩大到数 mm 以上利用的情况还几乎没有。

另外,因为本发明分析非金属夹杂物和杂质粒子的元素组成,所以能够区别组成且迅速地鉴定·定量包含在非金属夹杂物和杂质中的氧化铝、氧化钙、二氧化硅、氧化镁、氧化钠等。

为了迅速地将聚集在试料表面的非金属夹杂物试料搬运到荧光 X 射线分析装置等中,在本发明中作为将试料从坩埚中取出的装置,设置电磁铁或吸盘等,吸住试料后取出并搬运到设置在坩埚附近的上述分析装置中。此时,由具有用于将非金属夹杂物的聚集位置确定在分析用 X 射线照射范围内的位置设定装置的搬运装置构成。

如上所述,按照本发明,进行冷却坩埚悬浮熔化后、用能量分散型荧光 X 射线分析法分析排出到试料表面的非金属夹杂物,计测构成非金属夹杂物的元素量,因此既能进行其成分分析,又能鉴定组成。

此外,如上所述,排出到表面的非金属夹杂物其大部分存在于表层约 $30\mu\text{m}$ 的深度。因此,像本发明那样,通过将凝固后的试料最表面层的 $50\text{--}100\mu\text{m}$ 左右溶解或电解,在比数分钟至数十分钟的以往方法短得多时间内,能够回收分析作为目的的非金属夹杂物的大部分。也如上述表明的那样,本发明能提供作为炼钢作业管理指标的耐使用、具备十分迅速性和简便性的非金属夹杂物分析方法。

另外,通过将回收的非金属夹杂物在进行粒度区别分离后进行分析,不仅能够分析非金属夹杂物的成分,而且能够测定粒径和粒度分布,分析粒度不同的成分、分析粒度不同组成。

图 7(a)、(b)是表示在感应加热线圈中流有通常的单相的高频电流的以往的冷却坩埚法中,排出到悬浮金属熔液表面的非金属夹杂物的移动说明图,图 7(a)是通电中的说明图,图 7(b)是切断高频电流时的说明图。在悬浮金属熔液中,形成在中央上升并沿表面向

下流动的金属熔液的缓慢液流 10。在该金属熔液的液流 10 中流动后、排出到金属熔液表面的非金属夹杂物的一部分 9—1 在悬浮金属熔液 4 和扇形体的间隙间移动。在此状态若切断高频电流,则非金属夹杂物 9—1 如图 7(b)所示,不聚集在金属熔液的顶部表面,而挤进金属熔液的下部表面附近。因此,在图 7(b)的情况下,当评价金属的纯净度时,就等于测定凝固后的图 7(b)的试料 4 的金属表面。但是,因为非金属夹杂物分散在表面,测定面积广,所以难说非金属夹杂物评价的简便性和快速性是充分的。

因此,在本发明中,在使用单相交流电的悬浮熔化的情况下,如图 7(a)所示,非金属夹杂物围绕熔融金属的对称轴涌出上升,乘沿坩埚壁下降的液流,准积在侧壁和熔融金属之间。一旦切断在线圈中流动的电流,就像图 7(b)所示那样,悬浮金属靠重力作用被推压到坩埚底部,排出到表面的非金属夹杂物,一部分被捕集到金属的侧部,另一部分移动到金属的上部。在此,如果将线圈中流动的电流的切断,是保持在悬浮中的金属凝固的电流水平上,在金属凝固后再进行,则非金属夹杂物仅被捕集到侧部,形成带状的聚集带。

图 8 是本发明的感应的加热线圈,在该线圈中通有感应加热线圈的位相不同的 3 相交流高频电流 U、V、W。该感应加热线圈的构成是应具有利用 3 相交流 U、V、W 在悬浮熔化的金属熔液 4 表面形成向上流 11 的线性电动机功能。另外高频电流 U、V、W 的构成是应使金属试料 4 能悬浮熔化。即本发明的感应加热线圈是在使金属试料 4 进行悬浮熔化的同时,在悬浮熔化的金属熔液表面形成上流 11 的感应加热线圈。本发明,在使用 3 相交流电时,如图 8 所示,因为在熔化中液流也沿坩埚壁向上,所以非金属夹杂物仅聚集在上部,不管电流的切断条件如何,凝固后也都聚集在上部,由此包含在金属试料中的非金属夹杂物,通过测定金属熔液顶部的岛状占有区的非金属夹杂物,能够大略掌握其全量,能够极简便且快速地评价金属纯净度。

实施例 1

用宽 1500mm、厚 250mm 的铸型,以铸造速度 1.2m/分铸造的

20个低碳铝镇静钢的钢锭,如图11所示那样,由铸锭宽度方向1/4及1/2部位,切取沿铸造方向20mm,沿厚度方向离表层30mm,沿宽度方向20mm的试料,使用内径40mm、深40mm、离上端20mm至40mm具有抛物线状的断面形状、像图12那样的坩埚,在使保护气体相对大气压的表压为0.2气压下进行保护气氛熔化。在线圈中给予30KW的电力,熔化后保持5分钟,此后经10秒使电力成比例地降低到0KW电力。熔融试料以其顶部作为最终凝固位置,以无缩孔状态凝固。然后调查非金属夹杂物的岛状聚集的面积。另外,对从同一样品的附近位置切取的相同尺寸的试料分析其总氧(T[O])并进行比较。在图13(a)中示出两者指数进行比较的结果,得到良好的相互关系。同样,在图13(b)中示出与同一铸锭的轧制、表面处理后的制品板的缺陷指数的指数比较,得到良好的相互关系。

实施例2

用160mm方铸型,以铸造速度2m/分铸造的高碳钢的铸锭,如图11所示的由铸锭边方向1/2部位切取沿铸造方向20mm、沿厚度方向离表层30mm、沿宽度方向20mm的试料,使用内径40mm、深40mm、离上端20mm至40mm具有抛物线状的断面形状、像图12那样的坩埚,在使保护气体相对大气压的表压为0.2气压下进行保护气氛熔化。在线圈中给予30KW的电力,熔化后保持5分钟,此后降低电力。熔融试样以其顶部作为最终凝固位置,以无缩孔状态进行凝固。此后,从熔化凝固试料表面电解提取的非金属夹杂物集中在滤纸上进行显微镜观察,从50个视野(1个视野为 0.02833mm^2)进行每一视野的最大非金属夹杂物的极值统计,推断最大粒径的非金属夹杂物。另一方面,熔化同一尺寸的试料50个,调查各个试料表面的最大粒径的非金属杂质,与推断结果进行比较。在表2中示出进行极值统计的推断粒径和50个试料表面中最大的非金属夹杂物粒径,但得到大致符合预测粒径的结果。

表 2

	极值统计推断	实验评价值
最大夹杂物粒径	15 μ m	16 μ m

实施例 3

用宽 1500mm、厚 250mm 的铸型，以铸造速度 1.2m/分铸造的低碳铝镇静钢的 20 个钢锭，由铸锭宽度方向 1/4 和 1/2 部位，切取沿铸造方向 20mm，沿厚度方向离表层 30mm，沿宽度方向 20mm 的试料，用内径 40mm、深 40mm、离上端 20mm 至 40mm 具有抛物线状的断面形状、像图 12 那样的坩埚，在大气压 Ar 气氛下进行熔化，熔化后保持 5 分钟，排出非金属夹杂物后进行凝固。

用荧光 X 射线分析法分析再凝固了的试料表面上呈岛状聚集的非金属夹杂物。以一次 X 射线强度为 1 μ A $\times$ 50KV、照射径为 13mm、照射时间为 30 秒进行测定。从 Al、Si、Ca 等的荧光 X 射线强度测定试料中的氧化铝、二氧化硅、氧化钙等的存在量。另外，对从同一样品的附近位置切取的相同尺寸的试料进行总氧分析。进行这两者的测定结果比较，如图 13(c)所示从荧光 X 射线分析得到的铝强度和总氧之间得到良好的相互关系。另外，用另外切取的同样试料，按照本发明的方法，进行荧光 X 射线分析非金属夹杂物中的钙，求出与按照泥渣法得到的 CaO 的相关值，在两者之间看到如图 14 所示的良好相互关系。另外，如图 16 所示，每 50 μ m 的大小分布，与泥渣法的结果几乎没有变化。按照本发明的方法测定包含在中间包内的试料和铸锭中的非金属夹杂物量，比较的结果示于图 15 中。如从图中看到的那样，在中间包内非金属夹杂物量多，在铸锭中非金属夹杂物少，像这样能够廉价快速且简便地进行钢试料中的的夹杂物评价。

即，按照本发明的方法，包括在冷却坩埚悬浮熔化中 5 分钟左右，荧光 X 射线分析 1 分钟左右以及将试料安置在装置内等是 10 分钟左右，就能评价非金属夹杂物，与以往的评价方法相比，能够飞速地以短时间进行铸锭质量评价。

实施例 4

用宽 1500mm、厚 250mm 的铸型,以铸造速度 1.2m/分铸造的 20 个低碳铝镇静钢的钢锭,由铸锭宽度方向 1/4 和 1/2 部位,切取沿铸造方向 20mm,沿厚度方向离表层 30mm、沿宽度方向 20mm 的试料,使用内径 40mm、深 40mm、离上端从 20mm 至 40mm 具有抛物线状的断面形状、像图 12 那样的坩埚,在大气压 Ar 气氛下进行熔化,熔化后保持 5 分钟,在排出非金属夹杂物后进行凝固。

以本发明的表面电解法分析再凝固的试料表面。作为表面电解法,例如以熔化的试料作为阳极,固定在 10% 乙酰丙酮系电解液中,以电流密度 5—50mA/cm² 的条件,将作为基体的钢电解 0.5g 程度,以排出到试料表面的非金属夹杂物作为电解残渣,残留在溶液中,在电解終了后过滤电解溶液,使非金属夹杂物在滤纸上作为残渣而回收。对该残渣进行秤量、粒度分析或成分分析等。

作为非金属夹杂物的分析方法,或用荧光 X 射线分析法分析滤纸上的残渣,或在白金坩埚中将包含残渣的滤纸加热灰化后,用碳酸钠、碳酸钾、硼酸钠的混合熔剂进行熔化,用稀盐酸溶液将熔块加温溶解后,用等离子体发光分光分析或者原子吸光分析进行分析。

作为氧化物的粒度测定方法,使用超声波筛分法。用超声波使滤纸上的残渣分散在甲醇溶液或乙醇溶液中,将该溶液注入具有合适目孔的金属过滤器上,边给予超声波振动边过滤分级,根据各自的过滤器上的残渣重量和化学分析值,求出非金属夹杂物的粒度分布和成分组成。

如图 10 所示,已清楚经悬浮熔化浓缩在表面、而且电解提取的氧化物,和将悬浮熔化中使用的试料相同母材直接电解提取的氧化物,大体上每种粒径的提取频度是相同的。即,按照本评价法,在试验中夹杂物等不变质,能够得到母材本身具有的非金属夹杂物信息。因此,按照本评价方法,能够使以往的铸锭质量评价飞速地在短时间内进行。

另外,按照本发明的方法。测定包含在中间包内试料和铸锭中的非金属夹杂物,比较结果示于图 17。如该图表明的那样,在中间

包内非金属夹杂物多,而铸锭中非金属夹杂物少,像这样能够廉价、快速且简便地进行钢试料中的非金属夹杂物评价。

实施例 5

本发明人从低碳铝镇静钢的厚 250mm 连铸铸锭的皮下约 30mm 切取试料,使用坩埚的最大内径为 30mm 的冷却坩埚,在大气压 Ar 气氛下将试料悬浮熔化,将悬浮金属熔液保持后述的 t 秒时间,然后使金属熔液凝固。目视观察在凝固体表面聚集的非金属夹杂物粒子。以非金属夹杂物粒子聚集在表面的凝固体作为阳极,固定在 10% 乙酰丙酮系电解液中,在电流密度 $5\text{—}50\text{mA}/\text{Cm}^2$ 的条件下,与凝固体的表面金属杂质粒子一起电解 0.5g。然后过滤电解溶液,用超声波筛分法分散滤纸上的残渣,注入具有所希望大小目孔的金属过滤器上,边给予超声波振动边进行过滤分级。

本发明人对相同炉料的连铸铸锭进行 3 次上述试验,悬浮金属熔液的保持时间 t 分别是 60 秒、120 秒和 180 秒。另外分级过的非金属夹杂物粒子,根据其大小,分类为 8 种:第 1 种($300\mu\text{m}$ 以上)、第 2 种($250\mu\text{m}\text{—}300\mu\text{m}$)、第 3 种($200\mu\text{m}\text{—}250\mu\text{m}$)、第 4 种($150\mu\text{m}\text{—}200\mu\text{m}$)、第 5 种($100\mu\text{m}\text{—}150\mu\text{m}$)、第 6 种($50\mu\text{m}\text{—}100\mu\text{m}$)、第 7 种($10\mu\text{m}\text{—}50\mu\text{m}$)、第 8 种(不到 $10\mu\text{m}$)。

图 18 是试验结果,纵轴是每 1kg 金属片的非金属夹杂物粒子的个数。如在 $t=60''$ (实线)的柱式图解中看到的那样,在悬浮金属熔液的保持时间 t 为 60 秒时,以最大的频度产生的非金属夹杂物粒子的大小是第 5 种,是 $100\mu\text{m}\text{—}150\mu\text{m}$ 的大小。另一方面,如在 $t=120''$ (虚线)的柱式图解中看到的那样,悬浮金属熔液的保持时间是 120 秒时,最大频度的非金属夹杂物粒子是第 7 种。另外,如在 $t=180''$ (一点点划线)的折线图中看到的那样,悬浮金属熔液的保持时间是 180 秒时,最大频度的非金属夹杂物粒子是第 8 种。

此外,如在图 18 看到的那样,第 1 种—第 5 种的大型非金属夹杂物粒子,在 60 秒的保持时间几乎都聚集在金属熔液表面,即使保持时间延长到 120 秒、180 秒,其数目也几乎不增加。另外,第 6 种—第 7 种的中型非金属夹杂物粒子,在 60 秒的保持时间向金属熔液

表面的聚集是不充分的,但 120 秒的保持时间大部分聚集在金属熔液表面,但保持时间进一步延长到 180 秒,其数目也几乎不增加。第 8 种的小型非金属夹杂物的粒子,用 120 秒的保持时间是不够的,经 180 秒的保持,大部分聚集在金属熔液表面。

本发明人使用坩埚的最大内径为 100mm 的冷却坩埚代替图 18 的最大内径 30mm 坩埚,从与图 18 相同的连铸铸锭的皮下约 30mm 切取试料,进行实验。另外在此时,悬浮金属熔液的保持时间 t 是 110 秒、220 秒、330 秒。聚集在悬浮金属熔液表面的非金属夹杂物粒子进行与图 18 情况相同的处理而分级。

图 19 是其试验结果。此时,如在 $t=55''$ 的二点点划线的折线图中看到的那样,在悬浮金属熔液的保持时间是 55 秒时,第 1 种以上的极大非金属夹杂物粒子聚集,但比此小的非金属夹杂物粒子的聚集是不充分的。非金属夹杂物粒子的大小是 $100\mu\text{m}$ — $150\mu\text{m}$ 的第 5 种成为最大频度的 t ,在图 18 中是 $60''$,而在图 19 中成为 $110''$ 。同样,非金属夹杂物粒子的大小是 $10\mu\text{m}$ — $50\mu\text{m}$ 的第 7 种成为最大频度的 t ,在图 18 中是 $120''$,而在图 19 中成为 $220''$ 。

如上所述,在坩埚最大内径不同的冷却坩埚的情况下,若不改变悬浮金属熔液的保持时间 t ,则不能使相同大小的非金属夹杂物粒子聚集。但是,若使用坩埚最大内径($d\text{mm}$)与悬浮金属熔液的保持时间 t 的比 $t/\sqrt{(30d)}$,则如在图 18 和图 19 中看到的那样,即使改变坩埚的内径 d ,在 $t/\sqrt{(30d)}$ 相同的情况下,相同大小的非金属夹杂物发生聚集。即在 $t/\sqrt{(30d)}$ 为 2 时,在图 18 中和在图 19 中第 5 种都成为最大频度,在 $t/\sqrt{(30d)}$ 为 4 时,在图 18 中和在图 19 中第 7 种都成为最大频度。

因此在本发明中,在使用大小不同的坩埚时,可根据 $t/\sqrt{(30d)}$ 调整悬浮金属熔液的保持时间,但通过这种调整,即使使用大小不同的坩埚时,也能正确掌握非金属夹杂物粒子,并且可以直接比较使用大小不同的坩埚时的非金属夹杂物粒子的测定结果。

根据本发明人等的见识,用冷却坩埚进行处理,所观测的大小超过 $300\mu\text{m}$ 的巨大非金属夹杂物粒子,对一切品种的钢材来说都是不

利的。因此希望时常预先掌握。这样巨大的非金属夹杂物粒子,如在图 19 的二点点划线折线图中看到的那样,在 $t/\sqrt{(30d)} = 1$ 时,几乎都聚集。因此,本发明的 $t/\sqrt{(30d)}$ 规定为 1 以上。

在图 18 和图 19 中虽然没有表示,但根据本人等的见识,若: $t/\sqrt{(30d)}$ 达到 6 以上,则比第 8 种更细小的非金属夹杂物粒子稍微增加。但是, $t/\sqrt{(30d)}$ 是 20, 细小非金属夹杂物粒子的这种微增达到饱和。因此, $t/\sqrt{(30d)}$ 超过 20 是不必要的。由此本发明的 $t/\sqrt{(30d)}$ 规定为 20 以下。

本发明人等使用与图 18 相同的坩埚最大内径 30mm 的冷却坩埚,从与图 18 不同的连铸铸锭切取试料,使悬浮金属熔液保持时间达到 60 秒、120 秒、180 秒进行试验。另外,聚集在悬浮金属熔液表面的杂质粒子与图 18 情况相同地进行处理而分级。

图 20 是其试验结果。因为图 20 是与图 18 不同炉料的连铸铸锭,所以非金属夹杂物粒子个数与图 18 不同。但是在 $t/\sqrt{(30d)}$ 是 2 时,以最大频度产生的非金属夹杂物粒子的大小与图 18 同样是第 5 种,在 $t/\sqrt{(30d)}$ 是 4 时,最大频度的非金属夹杂物粒子与图 18 同样是第 7 种,在 $t/\sqrt{(30d)}$ 是 6 时,最大频度的非金属夹杂物粒子与图 18 同样是第 8 种。另外图 20 的情况也与在图 18 中所述的相同,第 1 种—第 5 种的大型非金属夹杂物粒子,在 $t/\sqrt{(30d)}$ 是 2 时,几乎都聚集在金属熔液表面,即使使 $t/\sqrt{(30d)}$ 再达到 4 和 6,其数目也几乎不增加。并且第 6 种—第 7 种的中型非金属夹杂物粒子,在 $t/\sqrt{(30d)}$ 是 2 时,向金属熔液表面的聚集不充分,但在 $t/\sqrt{(30d)}$ 是 4 时,大部聚集在金属熔液表面,即使使 $t/\sqrt{(30d)}$ 达到 6,也几乎不增加。

也就是说,尽管进行测定的连铸铸锭的炉料不同,但第 5 种的非金属夹杂物粒子,在 $t/\sqrt{(30d)}$ 是 2 时,以最大的频度表现,第 7 种的非金属夹杂物粒子,在 $t/\sqrt{(30d)}$ 是 4 时,以最大频度表现。在本发明中,例如在图 18 的炉料的连铸铸锭中,使 $t/\sqrt{(30d)}$ 按 2, 4, 6 那样改变,进行冷却坩埚处理,每一个 $t/\sqrt{(30d)}$ 以最大的频度产生的非

金属夹杂物粒子的直径 L 预先把握为第 5 种、第 7 种、第 8 种。

若像这样的预先把握,则在进行评价其他炉料,例如图 20 的连铸铸锭的纯净度时,例如若将 $t/\sqrt{(30d)}$ 选定在 4,进行冷却坩埚处理,则推断在图 20 的情况下,以最大频度产生的非金属夹杂物粒子的直径 L 也是第 7 种。此时按本发明测定 L 是第 7 种非金属夹杂物粒子的发生量为 N 个/Kg。或者测定 L 是 7 种以上的第 1 种—第 7 种非金属夹杂物粒子的发生量 N_1 、 N_2 、…… N_7 。

例如连铸铸锭进行塑性加工制成钢成品。此时,非金属夹杂物粒子在钢材和钢成品的制造过程中产生裂纹等缺陷,并且产生使钢成品的使用寿命缩短等质量上的缺陷。但是如果塑性加工手段不同,并且钢成品的种类不同,使得产生裂纹等缺陷和质量上的缺陷的非金属夹杂物粒子大小也发生变化。即,由于塑性加工手段和成品钢种类不同,往往只有比第 7 种大的非金属夹杂物粒子产生缺陷,而比第 7 种小的非金属夹杂物粒子不产生缺陷。

在此时,不必要测定比第 7 种小的非金属夹杂物粒子的发生量,因此例如将 $t/\sqrt{(30d)}$ 选定为 4 进行冷却坩埚处理,通过测定第 7 种非金属夹杂物的发生量 N 个/Kg,可以进行该金属纯净度的评价。在此时,因为不必要测定比第 7 种更多发生的第 8 种非金属夹杂物粒子的发生量,所以金属纯净度的测定也比以往简便化且容易。

实施例 6

本发明人从 3 种不同炉料、厚 250mm 的低碳铝镇静钢的连铸铸锭切取试料,用坩埚最大内径为 30mm 的冷却坩埚,在大气压的 Ar 气氛下,将上述试料悬浮熔化,将悬浮金属熔液保持 120 秒,使非金属夹杂物聚集在悬浮金属熔液的表面后,切断在冷却坩埚的线圈中流动的高频电流,用 CCD 照像机拍摄从高频电流切断经过 10 秒时和经过 15 秒时的坩埚内的金属上部表面。此时,在坩埚内的金属上部表面,非金属夹杂物的占有部位形成岛状,由于金属和岛状非金属夹杂物占有部位的辉度差,非金属夹杂物占有部位作为岛状图像被拍照下来。对该图像进行图像处理,分别求出非金属夹杂物的占有部位面积。

另外,用 CCD 照像机拍摄在坩锅内的表面上聚集了非金属夹杂物的金属试料,凝固结束后再从坩锅取出,在常温下测定岛状非金属夹杂物的占有部面积后,作为阳极固定在 10% 乙酰丙酮系电解液中,在电流密度 5—50mA/cm² 的条件下使金属表面电解 0.5gr,进行过滤,然后测定非金属夹杂物的重量。

本发明人还从 3 种不同炉料的低碳铝镇静钢的连铸铸锭切取试料,用坩锅最大内径 100mm 的冷却坩锅,在大气压的 Ar 气氛下将上述试料悬浮熔化,将悬浮金属熔液保持 400 秒,使非金属夹杂物聚集在悬浮金属熔液的表面后,切断在冷却坩锅的线圈中流动的高频电流,用 CCD 照像机拍照从高频电流切断经过 10 秒时和经过 15 秒时的坩锅内的金属上部表面。

所拍摄的图像进行与坩锅最大内径 30mm 相同的图像处理,求出岛状非金属夹杂物的占有部面积。另外,在坩锅内表面上聚集了非金属夹杂物的金属,与坩锅最大内径 30mm 的情况相同,在常温下测定岛状非金属夹杂物的占有部面积,然后将金属表面电解 1gr,测定非金属夹杂物的重量。

这些试验结果示于表 3 中。

表 3

序 号	坩埚的 最大 内径 (mm)	岛状非金属夹杂物 占有部的面积(mm ²)			电解得到的非金属 夹杂物量(mg) (d)
		离电流切断的时间		凝固后(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

如表 3 所表明的那样,岛状非金属夹杂物的占有面积,从电流切断后的时间为 10 秒时(表 3 的 a)为最大,随时间的流逝而缩小,在凝

固后(表 3 的 c)最小。凝固后的岛状非金属夹杂物占有部的面积(表 3 的 c)和以电解得到的非金属夹杂物量(表 3 的 d)用图表示的话,如图 21 所示,如图 21 表明的那样,凝固后的岛状非金属夹杂物的占有面积和以电解提取得到的非金属夹杂物量存在密切的相关关系。因而非金属夹杂物量的评价可以不进行费事的电解提取,而是通过测定凝固后的岛状非金属夹杂物的占有面积来进行。

图 22 是表示从表 3 的电流切断经过 15 秒时的岛状非金属夹杂物占有部的面积(表 3 的 b)和以电解得到的非金属夹杂物量(表 3 的 d)的关系图。图 22 与图 21 相比变动大,但是从电流切断经过 15 秒的岛状非金属夹杂物占有部的面积也与用电解提取得到的非金属夹杂物量有密切的相关关系。因而非金属夹杂物量不需等试料凝固,用 CCD 照像机拍摄从电流切断经过 15 秒时的坩埚内的金属上部表面上形成的岛状非金属夹杂物的占有部,对金属的岛状非金属夹杂物占有部的辉度差的图像进行图像处理,测定非金属夹杂物的占有面积,就能进行评价。

图 23 是表示从表 3 的电流切断后经过 10 秒时的岛状非金属夹杂物占有部面积(表 3 的 a)和用电解得到的非金属夹杂物量(表 3 的 d)的关系图。如图 23 表明的那样,在从电流切断经过 10 秒时,在岛状非金属夹杂物占有部面积和非金属夹杂物量之间没有很密切的相关关系。因此,从电流切断经过 10 秒时的岛状非金属夹杂物占有部面积,作为评价非金属夹杂物量的尺度是不适当的。由于以上的理由,在本发明中,从电流切断经过不到 15 秒时期的岛状非金属夹杂物占有部面积,不能用于金属纯净度的评价,而从电流切断经过 15 秒以上时期的岛状非金属夹杂物的占有部面积专门用于金属纯净度评价。

根据本发明人的见识,冷却坩埚中的悬浮金属熔液的保持时间 t (秒)和坩埚最大内径 d (mm)之比 $t/\sqrt{(30d)}$ 不到 1 时,非金属夹杂物向悬浮金属熔液表面的聚集是不充分的。若 $t/\sqrt{(30d)}$ 达到 1 时,则大小为 $300\mu\text{m}$ 左右的大型非金属夹杂物聚集在悬浮金属熔液的表面。 $300\mu\text{m}$ 左右的大型非金属夹杂物在钢材和钢成品的制造过

程中及使用时大多发生缺陷。因此,在非金属夹杂物管理时最好 $t/\sqrt{(30d)}$ 是 1 以上。一旦使 $t/\sqrt{(30d)}$ 大于 1,则随 $t/\sqrt{(30d)}$ 增加的同时,小的非金属夹杂物也聚集在悬浮金属熔液的表面。但是,即使 $t/\sqrt{(30d)}$ 超过 20,聚集在悬浮金属熔液表面的非金属夹杂物也不再增加。因而悬浮金属熔液的保持时间 t 最好是 $1 \leq t/\sqrt{(30d)} \leq 20$ 的范围。

图 7(a)、(b)是在悬浮金属熔液表面聚集的非金属夹杂物的移动说明图。图 7(a)是线圈中流动高频电流、保持悬浮金属熔液时的模式图。在此时,在悬浮的金属熔液 4 内,形成在中央上升并沿表面流动的金属熔液缓流液 10。通过该金属熔液流 10 聚集在金属熔液表面的非金属夹杂物 9 流向扇形体 1 侧,移动到扇形体 1 侧。如果切断高频电流,该金属熔液流 10 也消失,如图 7(b)所示,移动到扇形体 1 侧的非金属夹杂物为了凝集而移动到中央部,直至形成岛状非金属夹杂物占有部。在表 3 中从电流切断后时间为 10 秒时的岛状非金属夹杂物占有部面积(表 3 的 a)为最大的理由被认为是,在从电流切断后时间为 10 秒时,扇形体 1 侧的非金属夹杂物是向中央移动中,凝集不充分,分散存在于金属熔液的表面。

实施例 7

从厚 250mm 的低碳铝镇静钢的连铸铸锭皮下 30mm 邻接部位切取 2 块金属试料,一块作为比较例用以往的具有单相高频感应加热线圈的装置进行悬浮熔化,另一块作为本发明例用具有 3 相交流感应加热线圈的装置进行悬浮熔化,熔化后经过 10 秒后停止通电,将金属试料冷却到室温。所用坩埚的最大直径是 30mm,供给电力一共是 30KVA,高频的频率一共是 100KHz。

观察非金属夹杂物向顶部的聚集度后,进行以下的评价。

冷却到常温的试料作为阳极固定在 10% 乙酰丙酮系电解液中,在电流密度 $5-50\text{mA}/\text{cm}^2$ 的条件下电解金属表面,在任何场合,作为第一阶段电解悬浮金属熔液顶部侧的金属表面,然后作为第二阶段电解金属表面的全体。过滤电解中使用的溶液,将非金属夹杂物分级并测定其重量。

第一阶段的非金属夹杂物量和第二阶段的非金属夹杂物量合计的非金属夹杂物量,本发明例的场合与比较例的场合也是大致等量的。但第一阶段的非金属夹杂物量,本发明例的场合是上述合计的非金属夹杂物量的约95%,与此相比,比较例的场合是合计的非金属夹杂物量的约60%。即本发明例的场合,因为非金属夹杂物聚集在悬浮金属熔液的顶部侧,所以在第一阶段的电解中提取出大致全量的非金属夹杂物。因而可以省略第二阶段的,也能比以往更迅速且简易地测定非金属夹杂物量。另一方面,在比较例中因为非金属夹杂物分散在全体表面,所以在第一阶段的电解中提取的非金属夹杂物是约60%,第二阶段是不可缺少的。

即本发明的金属纯净度的评价方法是下述的金属纯净度评价方法;使用具有利用3相交流高频电流的感应加热线圈的本发明冷却坩埚,在悬浮熔融的金属熔液表面形成向上液流,使排出到金属熔液表面的非金属夹杂物聚集在金属熔液顶部的表面,测定聚集在金属熔液顶部表面的非金属夹杂物,以该测定值评价金属的纯净度。

另外,本发明人从炉料不同的3个低碳铝镇静钢的连铸锭分别切取金属试料,使用具有本发明的3相交流感应加热线圈的装置将上述试料分别悬浮熔化。在悬浮熔融状态保持约10秒后,停止通电,用CCD照像机拍照冷却中的金属试料的顶部。此时,因为冷却中的金属辉度与非金属夹杂物辉度不同,可以在任何场合都可得到在中央部位形成非金属夹杂物的岛状占有区的图像。通过对该图像进行图像处理,测定非金属夹杂物的岛状占有区的面积。

将各个金属试料冷却到常温,以与上述相同的方法电解金属表面,测定非金属夹杂物的重量。图24是表示非金属夹杂物的岛状占有区面积和以电解得到的非金属夹杂物量的关系图。如图24表明的那样,两者之间有极密切的相关关系。在测定以电解法得到的非金属夹杂物量的场合,必须进行金属试料的冷却、电解、过滤、称量等,处理是烦琐的,并且在处理上花费时间。而另一方面测定非金属夹杂物的岛状占有区面积的情况,处理是极简单的,并且能以极短的时间进行。因而在本发明中测定非金属夹杂物的岛状占有区的面积

积,以该面积评价非金属夹杂物的量而测定非金属夹杂物的岛状占有面积的方法是精度高、简易且迅速的,因此在以非金属夹杂物作为钢的制造上或使用上的指针而使用的场合是极适当的。

实施例 8

从铸造中的中间包内的钢水取出浇注试料,用连铸机铸造低碳钢,切取 100g 的长方形试料,用冷却坩埚装置,在大气压的 Ar 气氛下进行熔化,熔化后保持 5 分钟,排出夹杂物后进行凝固。

荧光 X 射线分析冷却坩埚熔化试料。以一次 X 射线强度为 $1\mu\text{A} \times 50\text{KV}$ 、照射时间为 90 秒进行测定。从 Al、Si、Ca 等的荧光 X 射线强度求出试料中的氧化铝、二氧化硅、氧化钙等的存在量指标。

将冷却坩埚熔化试料以能绕中心轴旋转那样固定在试料旋转装置的试料保持台之间,以转速 6 转/分边旋转,边以上述条件进行荧光 X 射线分析,其结果示于表 4 中。在表 4 中,作为比较例的不使用试料旋转装置,改变试料的方向、逐个进行静止状态下的测定,其结果也同时示出。

表 4

试料 No.	测定面	氧化铝指标		氧化钙指标	
		本发明	比较例	本发明	比较例
1	测定面 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	测定面 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

试料 No.	测定面	氧化铝指标		氧化钙指标	
		本发明	比较例	本发明	比较例
3	测定面 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	测定面 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

如在该比较例中看到的那样,在非金属夹杂物的分布上随测定面不同有明显的波动,如果评价试料的侧面的整个面,则得不到正确的结果。根据本发明的结果,与比较例的4个面测定值的平均值大体上一致。显示能作为非金属夹杂物的指标使用。另一方面,按照本发明每个试料的评价时间是3分钟,能达到约为比较例速度的1/4。即使用本发明的试料旋转装置的断续转动方式进行比较例的4面测定,评价时间也能缩短40%。

工业实用性

如以上所述,使用本发明的方法,既能保持良好的代表性和制品的相关性,又能迅速且廉价的分析评价金属中的非金属夹杂物。按照本发明的夹杂物的迅速评价,例如作为炼钢作业的管理指标,作为将中间制品送向下道工序时的质量保证,或者作为新工艺的开发引入时的评价指标是可以使用的。

图.1(a)

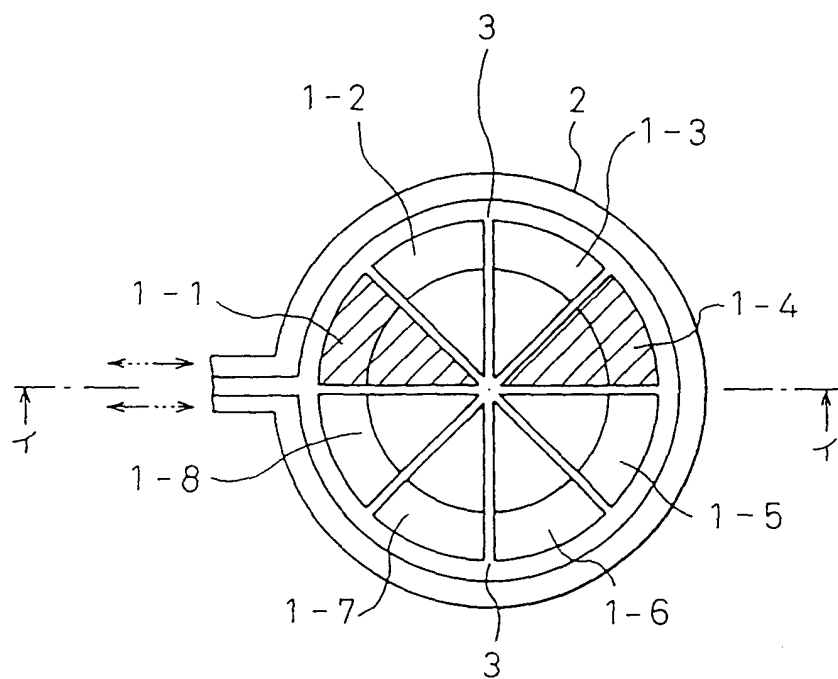


图.1(b)

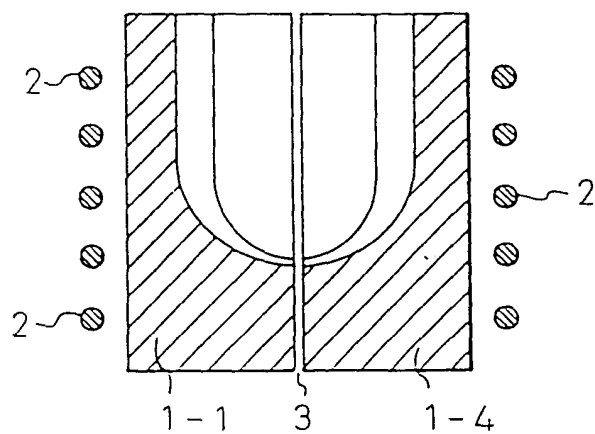


图.2(a)

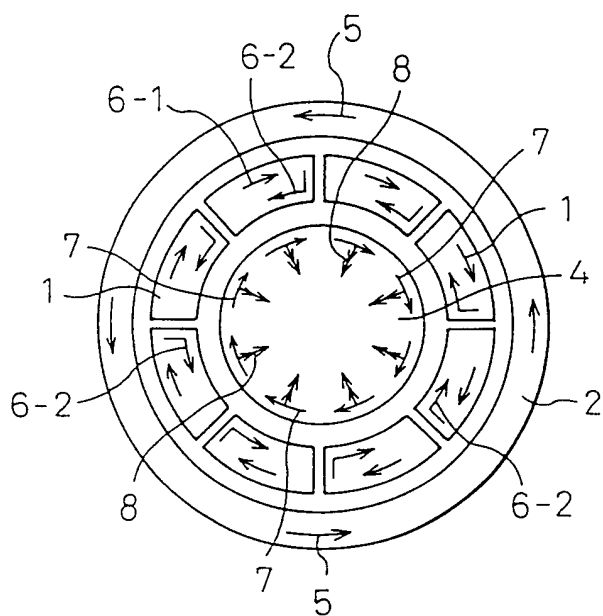


图.2(b)

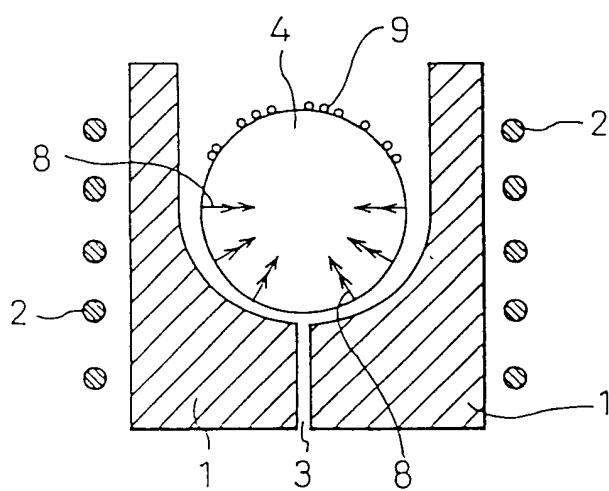


图.5

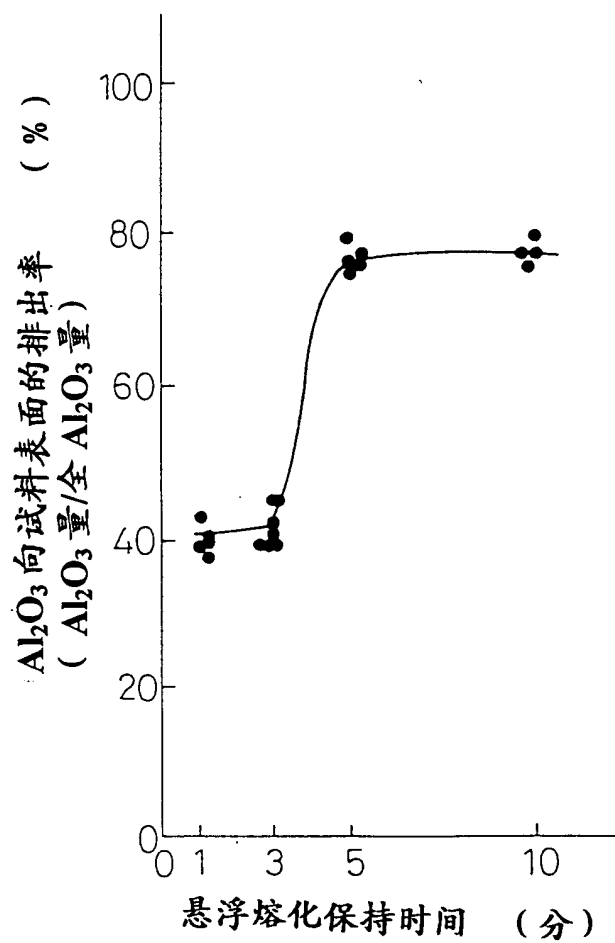


图.6

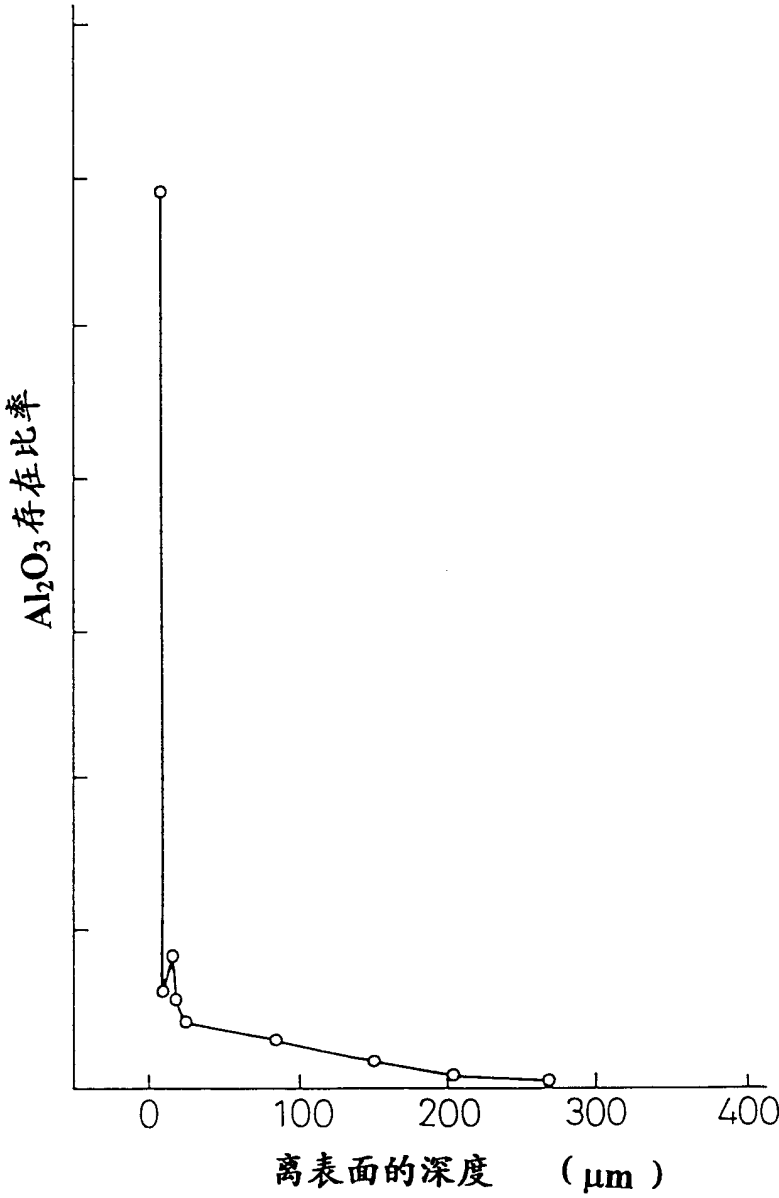


图. 7(a)

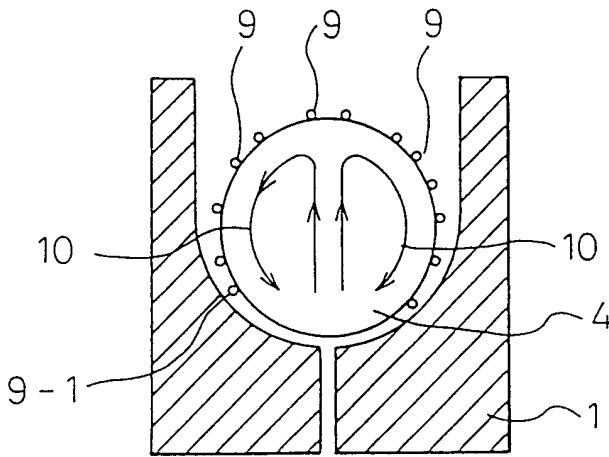


图. 7(b)

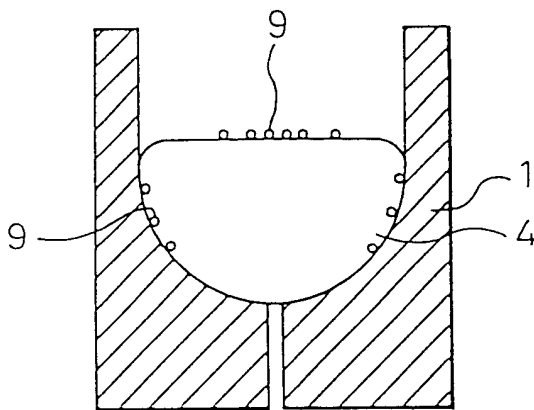


图. 8

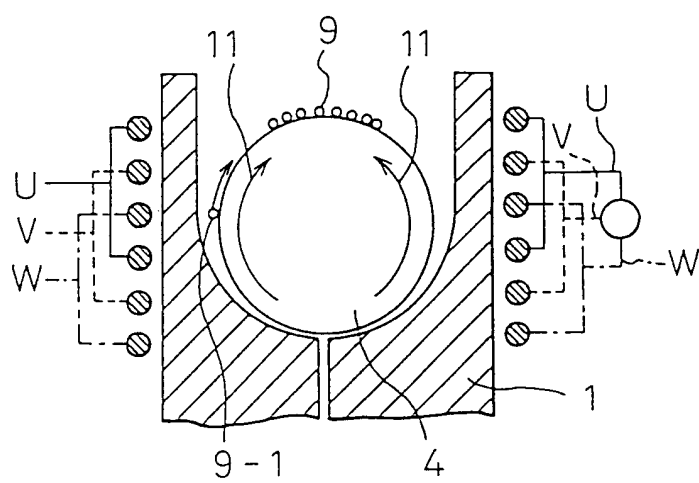


图. 9

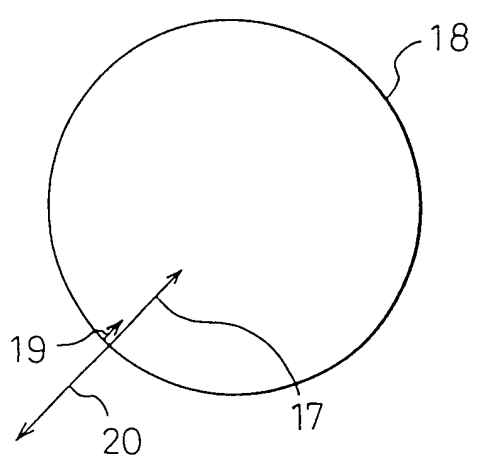


图.10

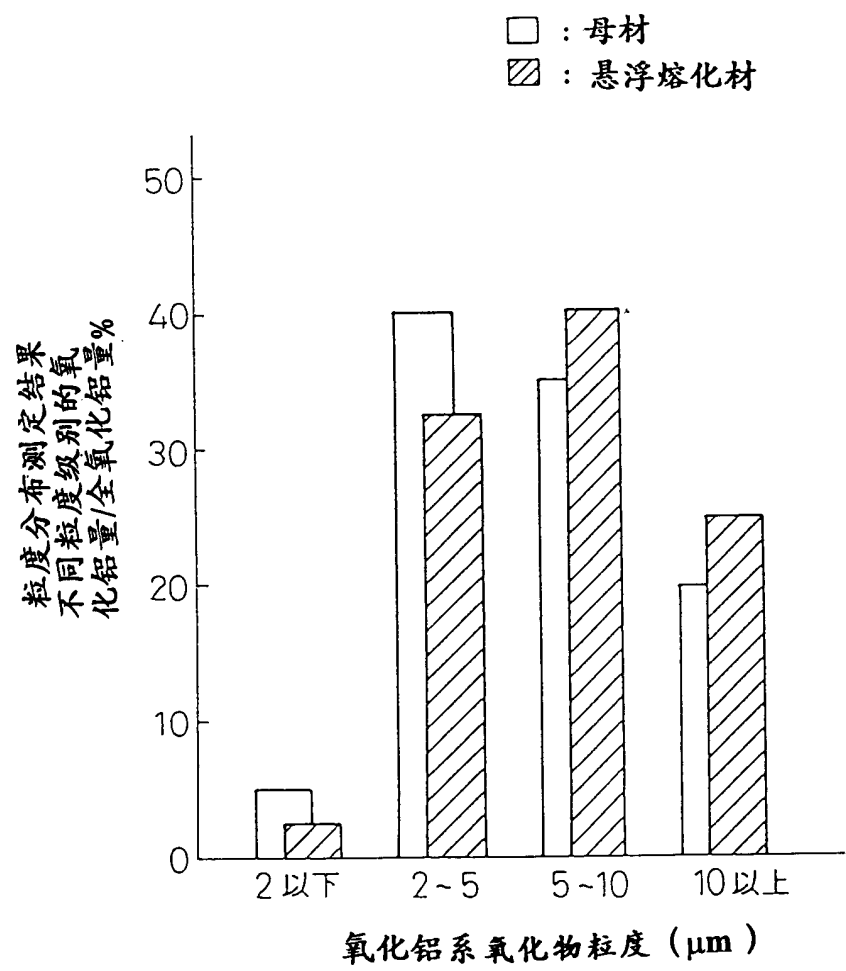


图.11

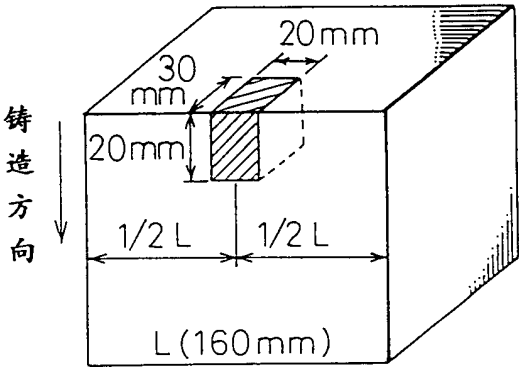


图.12

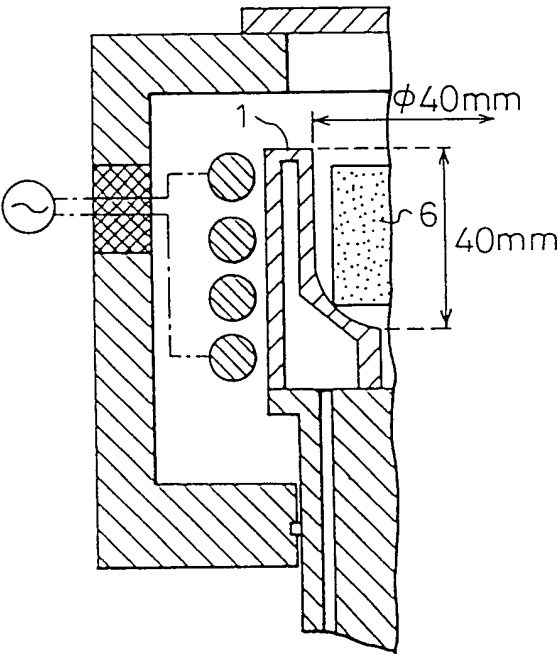


图.13(a)

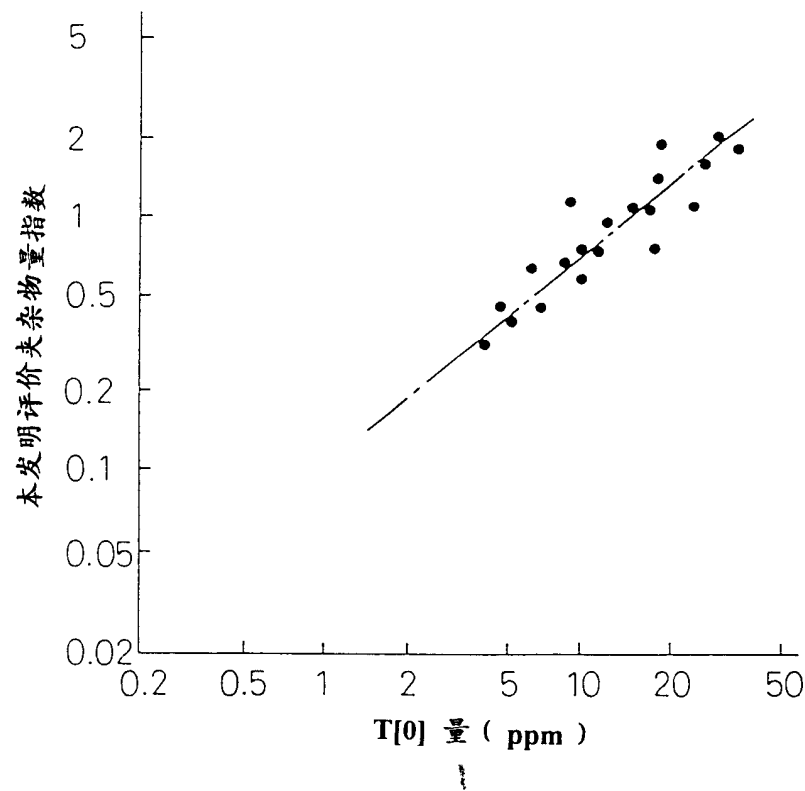


图.13(b)

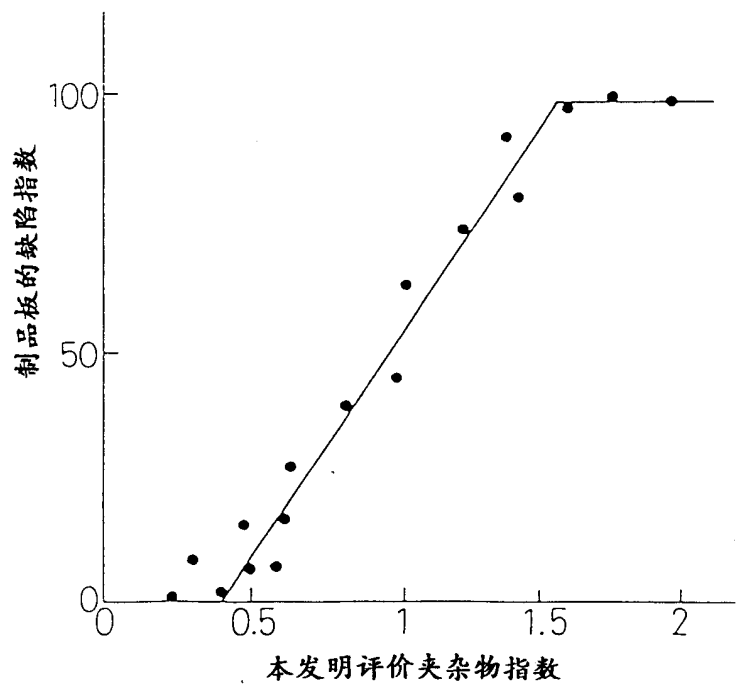


图.13(c)

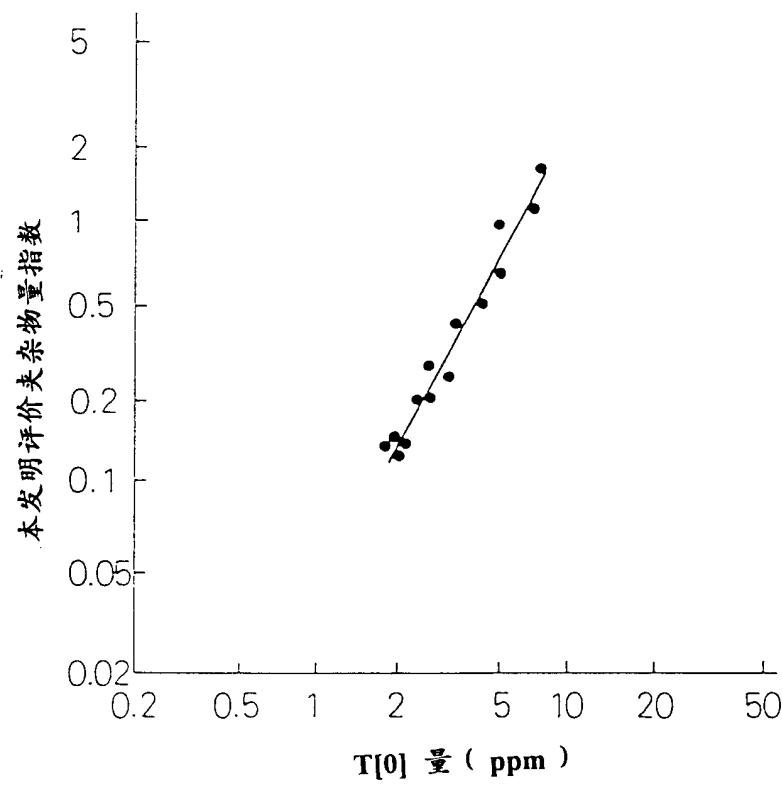


图.14

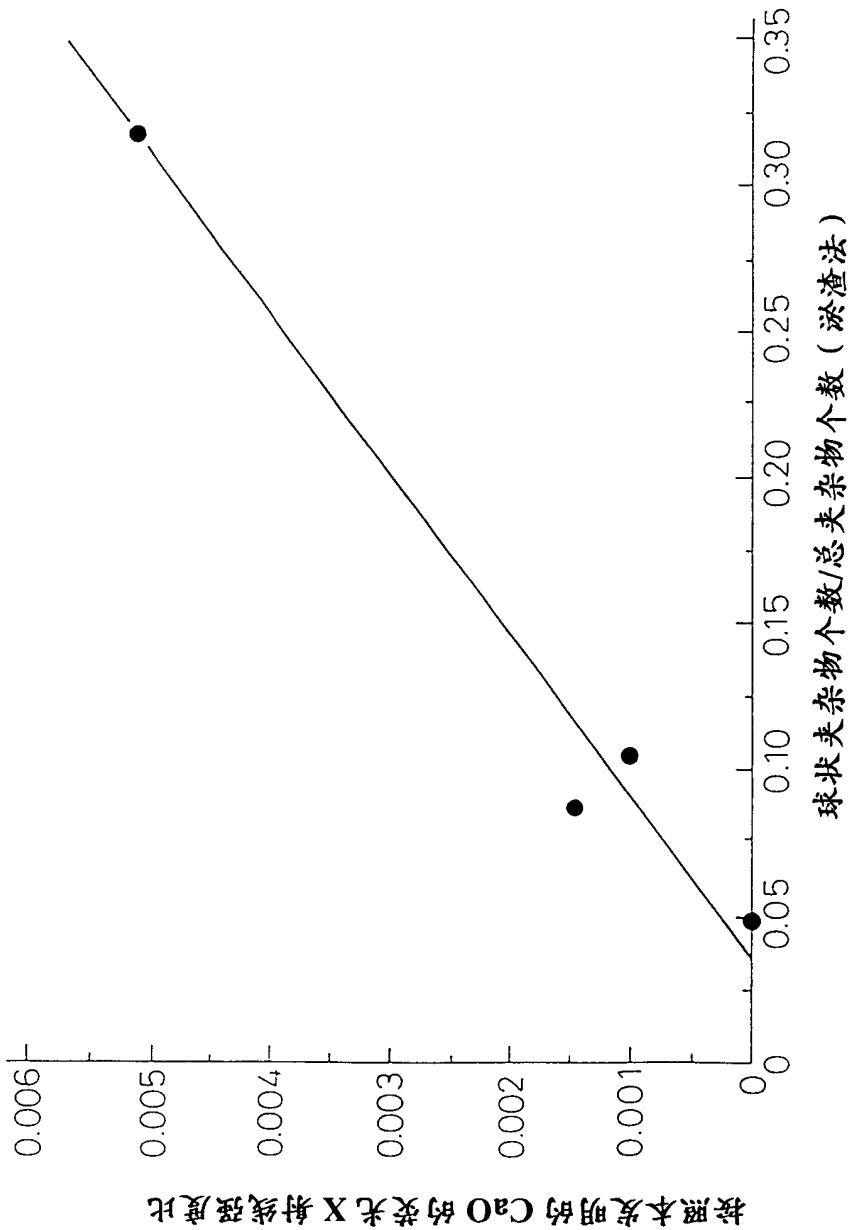


图. 15

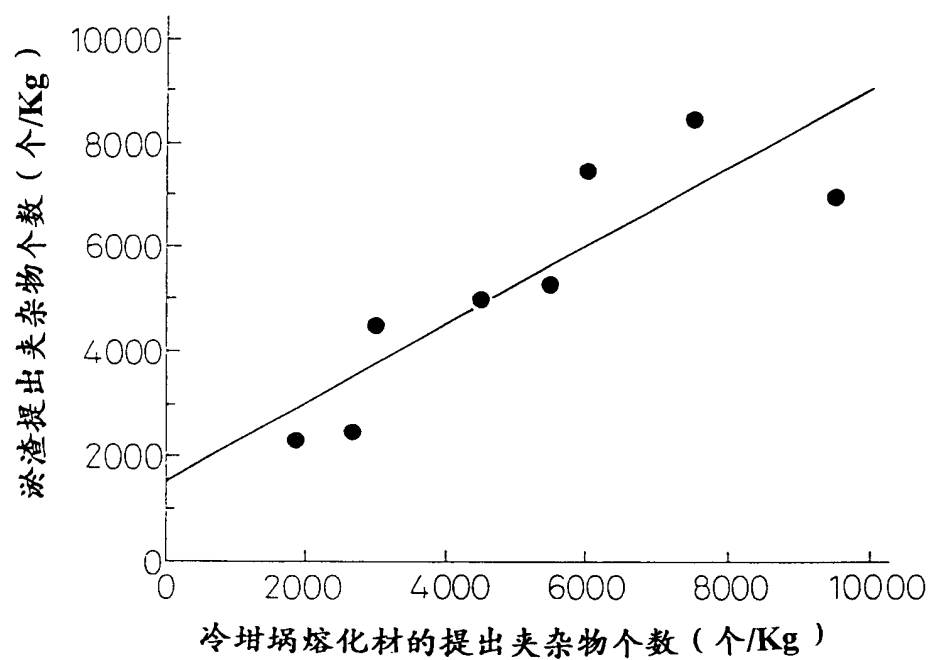


图. 16

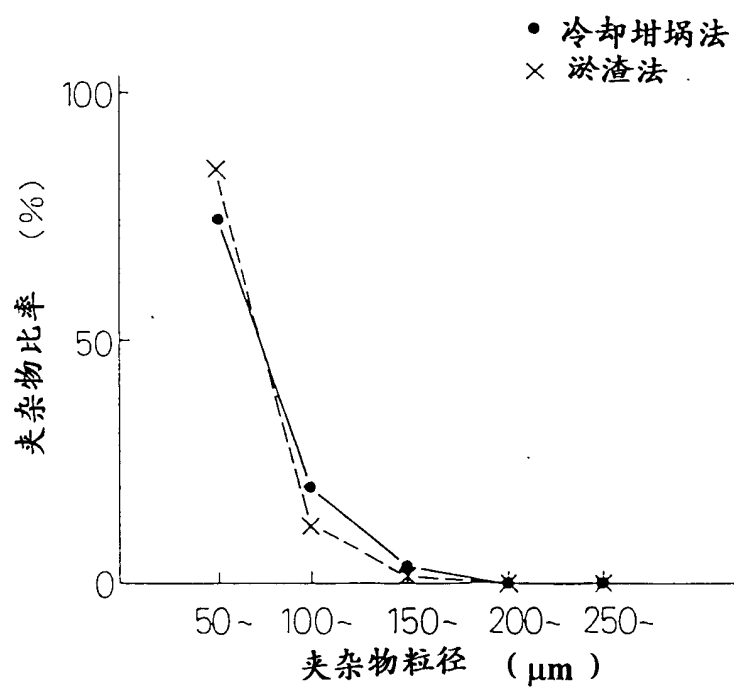


图.17

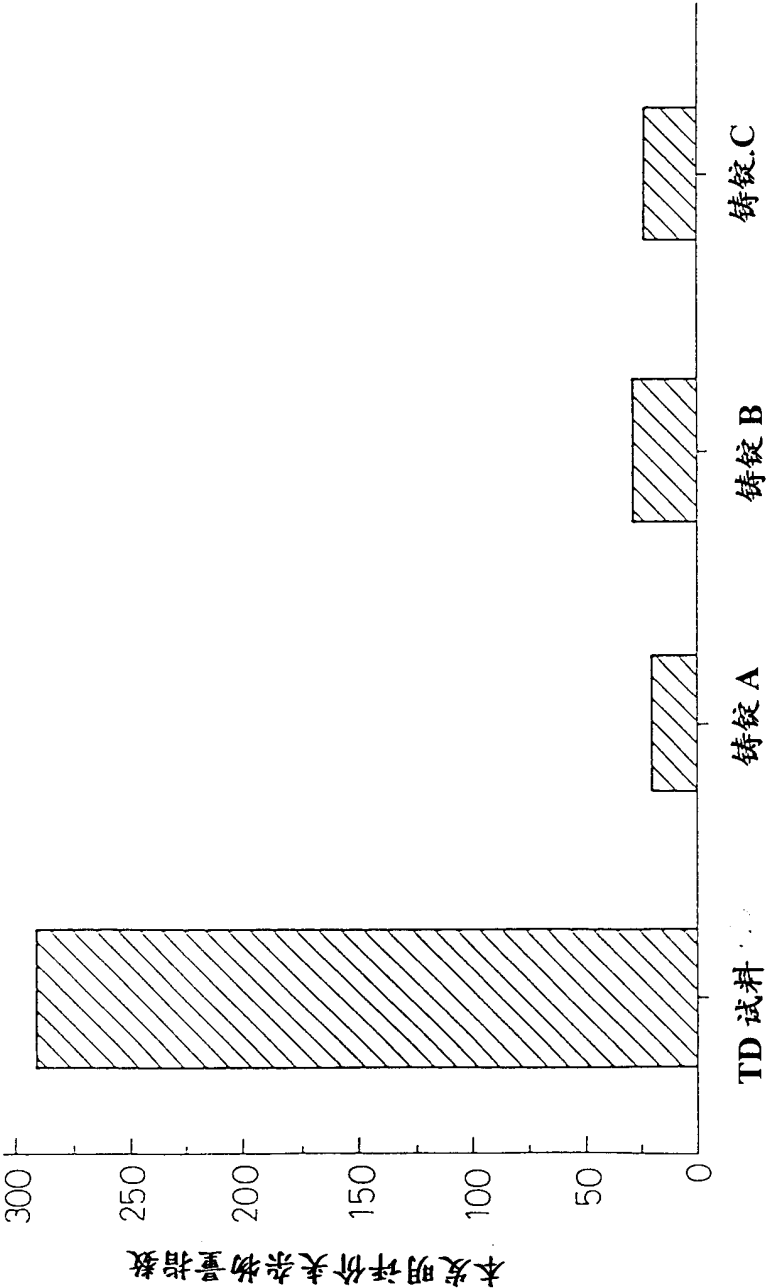


图.18

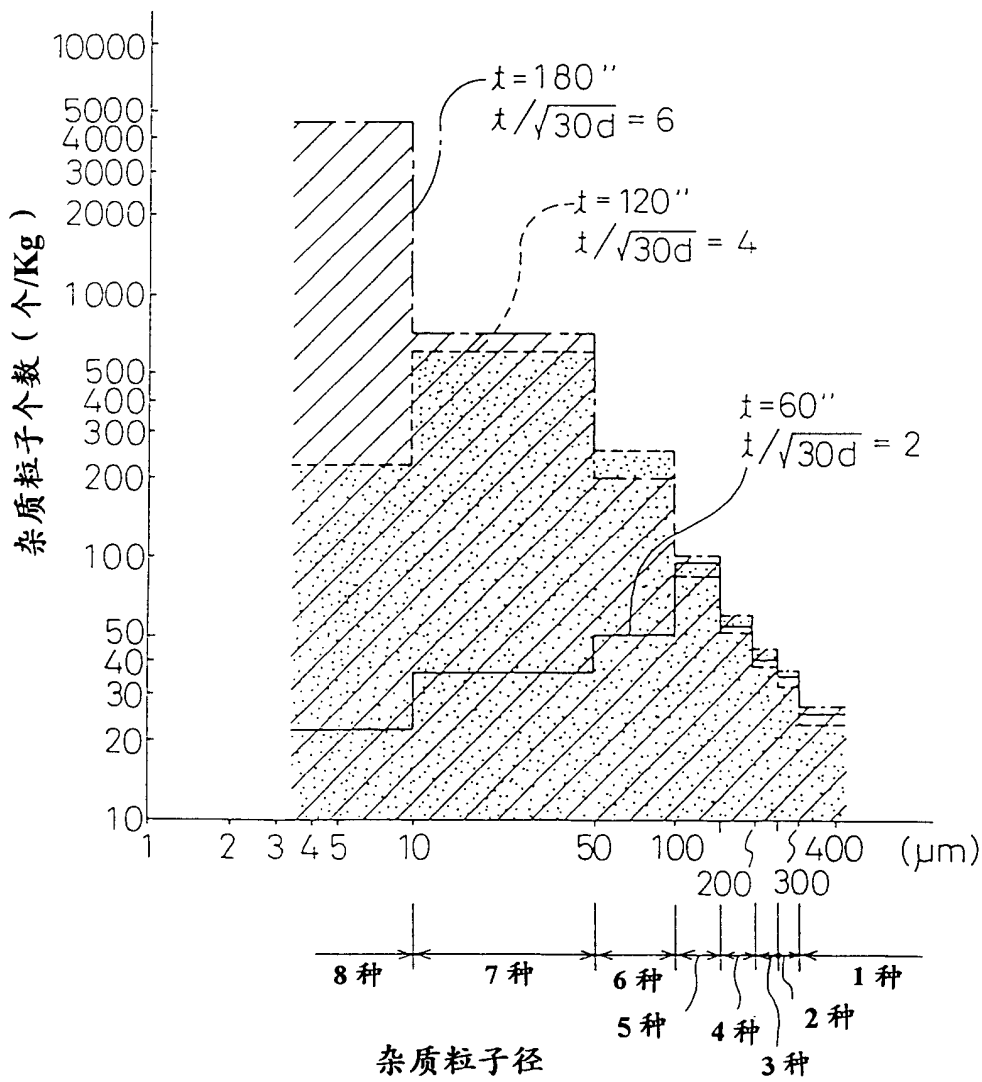


图.19

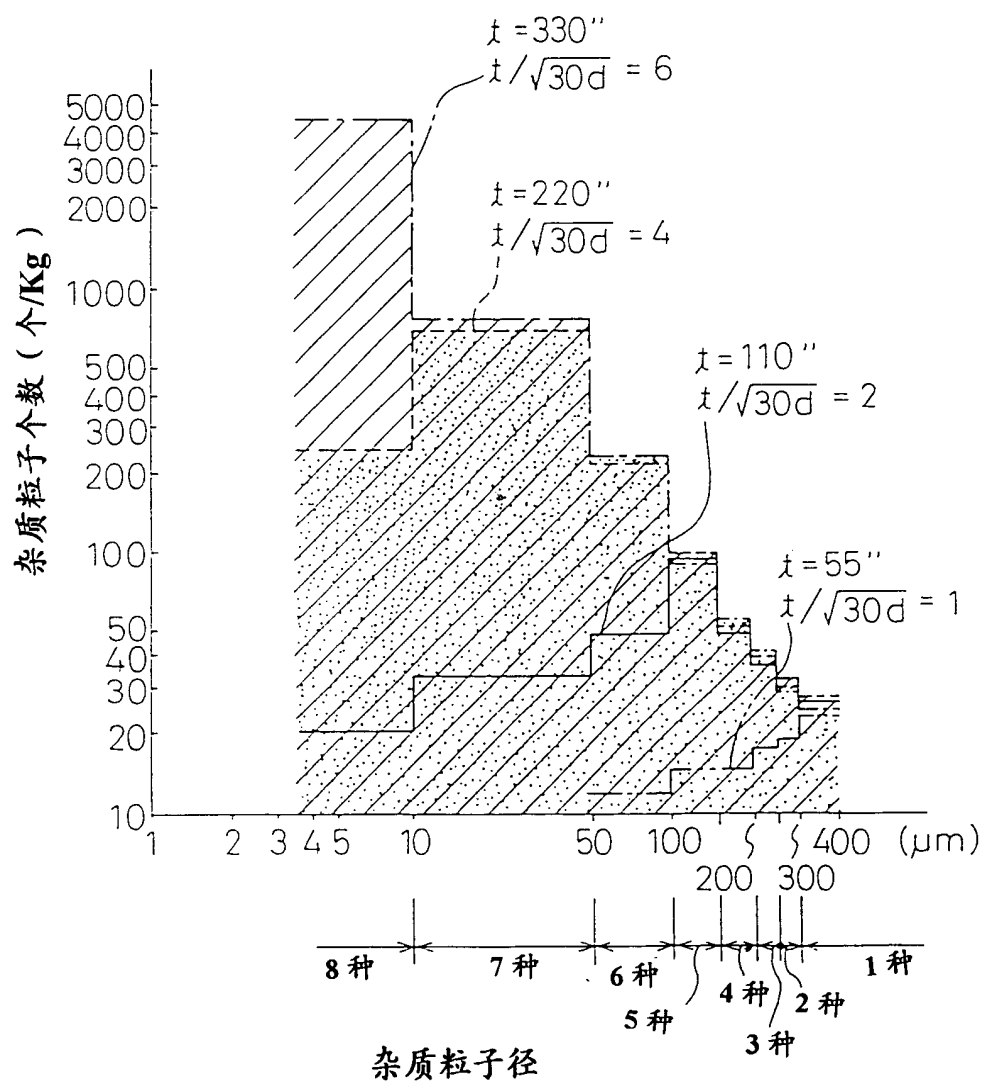


图.20

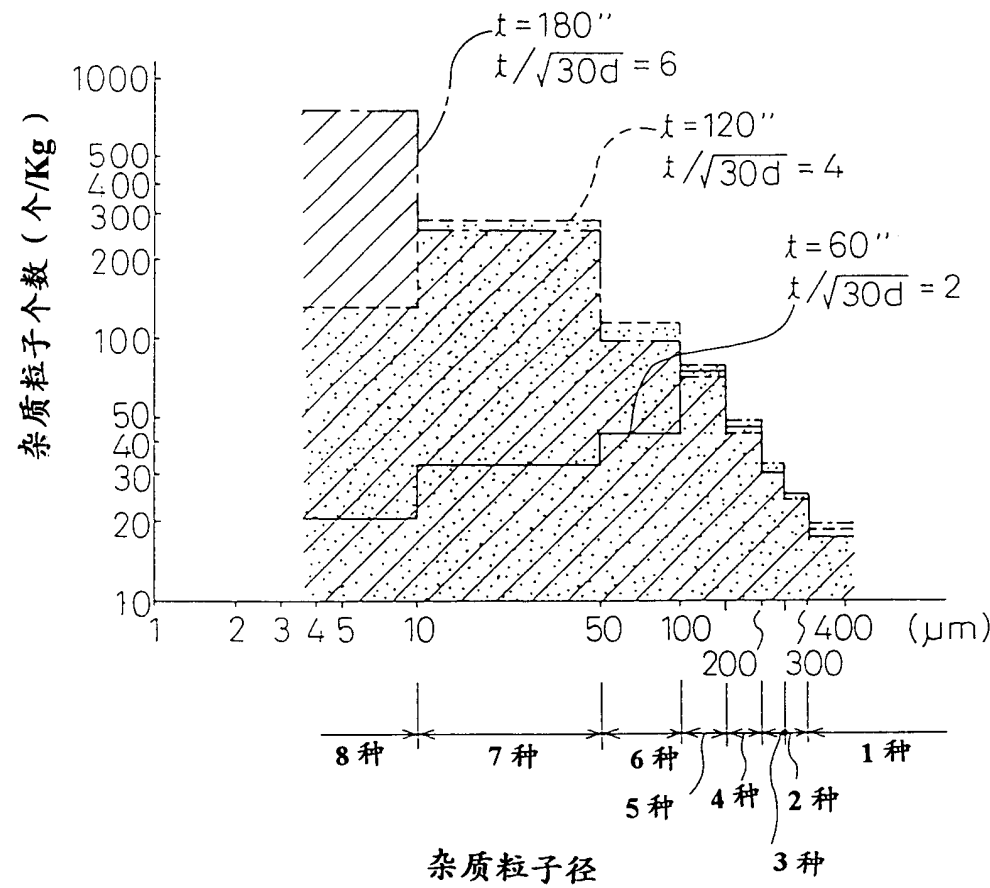


图.21

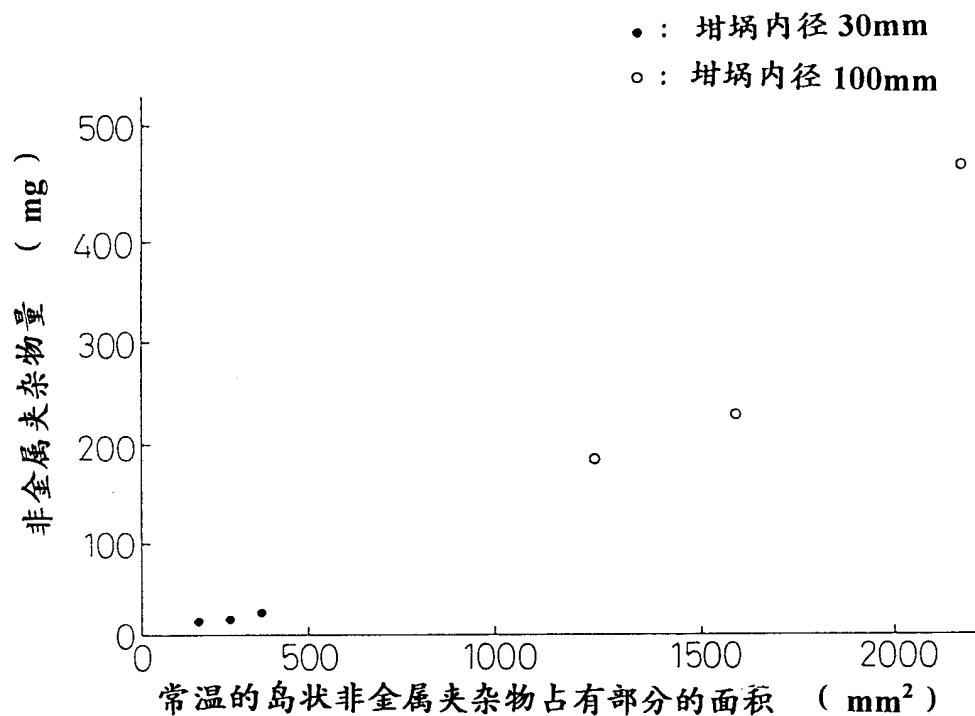


图.22

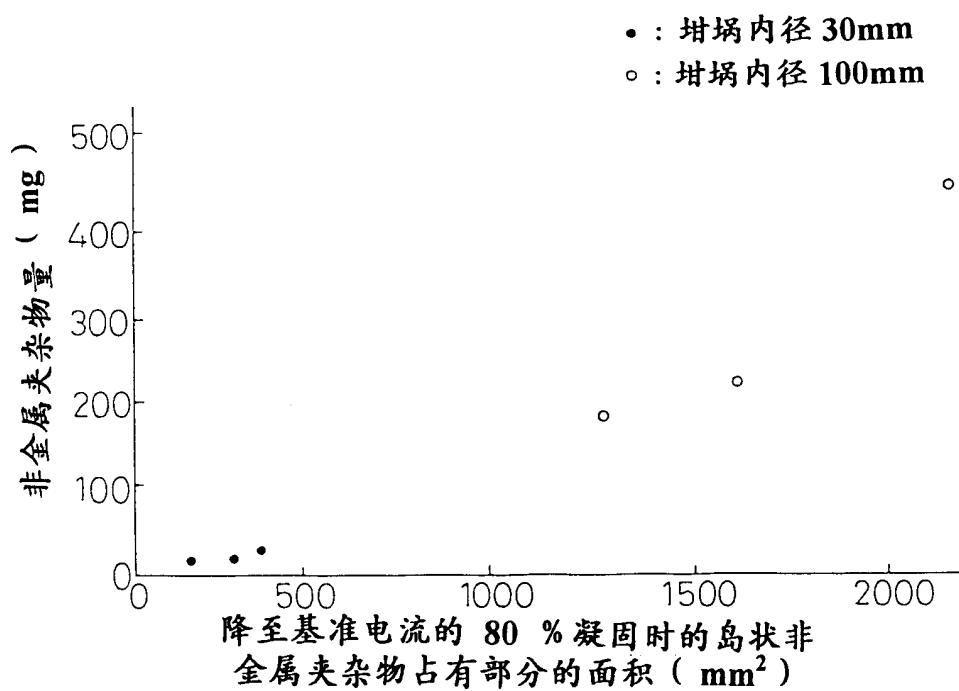


图.23

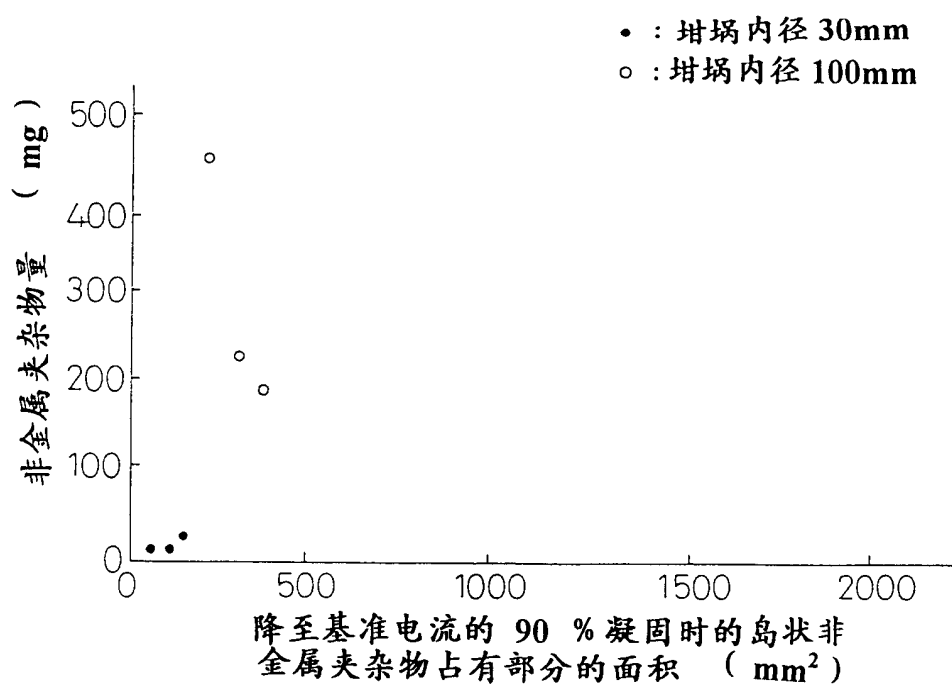


图.24

