



コールドクルーシブル浮揚溶解法を用いた 鋼中介在物迅速評価

近藤 裕之*・藤 健彦*²・植森 龍治*³・鈴木 節雄*・千葉 光一*⁴
山村 英明*²・若生 昌光*⁵・竹内 栄一*⁶

Rapid Evaluation of Inclusion in Steel by Use of Cold Crucible Levitation Melting

Hiroyuki KONDO, Takehiko TOH, Ryuji UEMORI, Tokio SUZUKI, Koichi CHIBA,
Hideaki YAMAMURA, Masamitsu WAKOH and Eiichi TAKEUCHI

Synopsis : Rapid evaluation method of inclusions in steel by use of cold crucible levitation melting has been developed. More than 70% of inclusions in steel were concentrated in surface layer of 70 μm thick by cold crucible melting in 5 min. Size distributions of alumina and slag type inclusions, and component of slag type inclusions were not remarkably changed by the fusion. X-ray fluorescence (XRF) with energy dispersive detection and fundamental parameter technique were employed to assess steel cleanliness rapidly. Indices of content could be obtained by XRF for alumina and slag type inclusions, respectively. Analytical time of 2.5 min was achieved when the sample was rotated during the measurement.

Key words : inclusion; cold crucible levitation melting; X-ray fluorescence.

1. はじめに

製鋼プロセスにおいて溶鋼中に混入あるいは溶鋼中で析出した介在物は、鉄鋼製品製造工程あるいは加工時に発生する欠陥の主原因のひとつである。このため、溶鋼あるいは铸片から採取された試料中の介在物の種類や量を迅速に評価し、中間管理指標を与える迅速評価法に対する要望は強い。

一般に、製鋼プロセス管理を目的とする介在物分析技術には、主にスライム法¹⁾とEB法(電子ビーム溶解法)²⁾が利用されている。スライム法はkg単位の鋼材を電解で溶解し、残渣として残る介在物を直接分析することから、代表性の高い分析結果が得られる反面、分析時間が長く、結果を得るまでに数週間以上を要する。また、EB法では比較的迅速に鋼中の介在物分析が行える反面、全溶解試料量が数gであるために代表値としての信頼性に乏しい、高温での再溶解のためにスラグ系介在物に変質する、また再溶解表面における介在物の面積率の測定において、面積率の測定基準が明確でないため得られる結果が測定者によって異なる、等の問題がある。従来法としてはこれらの他に、顕微鏡観察法や全酸素分析等があるが、いずれも迅速性や

情報量において一長一短がある。

本研究では、コールドクルーシブルによる鋼試料の溶解により、介在物が表面に集積する^{3,4)}現象を利用して、製鋼プロセス管理に適用できる迅速性を有し、かつ種類別の介在物量情報を提供可能な鋼中介在物評価方法を開発することを目的とした。

本報文では、はじめに、コールドクルーシブル溶解の概要とこれによる介在物の表面集積の基礎検討について述べた後、コールドクルーシブル溶解試料表面の直接蛍光X線分析(XRF)による迅速評価法⁵⁾について報告する。

2. コールドクルーシブル溶解法の原理と特徴

コールドクルーシブル溶解に用いられる坩堝の概観を模式的に、Fig. 1に示す。高周波電流を流すコイル内にスリットによりいくつかのセグメントに分割されている水冷銅製坩堝が設置されている。コイルに高周波電流を流すと坩堝の各セグメントを介して試料表面に誘導電流と誘導磁場が誘起され、試料表面には試料内部に向かって法線方向に電磁力が誘起される。この電磁力の合力と重力とが釣り合ったときに、試料は坩堝より浮揚する。また、このとき

平成15年1月20日受付 平成15年5月16日受理 (Received on Jan. 20, 2003; Accepted on May 16, 2003)

- * 新日本製鐵(株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Labs., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futsu, 293-8511)
- * 2 新日本製鐵(株) 環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp.)
- * 3 新日本製鐵(株) 君津技術研究部 (Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp.)
- * 4 産業技術総合研究所 (National Institute of Advanced Science and Technology)
- * 5 新日本製鐵(株) 大分技術研究部 (Oita R&D Lab., Nippon Steel Corp.)
- * 6 新日本製鐵(株) 広畑技術研究部 (Hirohata R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

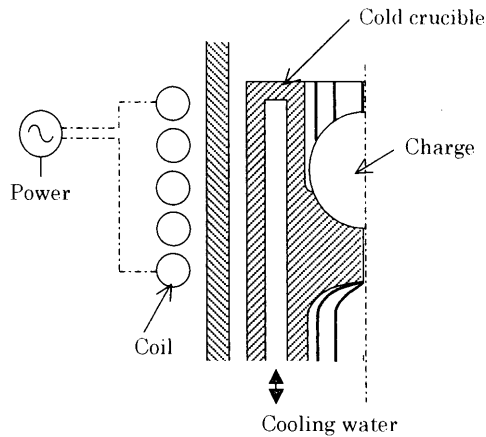


Fig. 1. Schematic diagram of cold crucible.

試料表面に流れる誘導電流のジュール熱により、試料は加熱されて溶解し、内部に存在していた介在物は溶鋼の対流に沿って試料表面に浮上する。

コールドクルーシブル溶解を鋼中介在物分析に利用する上での長所として次のような点が挙げられる；

- 1) 介在物が表面に一括して集められるので表面の分析のみで試料全体の評価が可能である、
- 2) 坩堝とはほとんど非接触の状態での溶解するので汚染がない、
- 3) スーパーヒートが数十℃程度であるので、介在物の再溶解が少ない。

表面に排出された介在物量を、介在物と地鉄との反射率の違いを利用して画像解析によって評価する面積率評価法がEB溶解試料に対して適用されている²⁾。コールドクルーシブル溶解試料にこの手法を適用したところ、介在物量が大きく異なる試料間では、比較的良好な相関がみられた。しかし、この手法では化学情報が得られないため、種類別の介在物量評価ができないことに加えて、コールドクルーシブル試料の場合、測定面が曲面でかつ非平滑面であることから、撮影用照明の陰影による濃淡が写真上に現れて、測定誤差の原因になるという問題があった。

そこで、この面積率評価法に代わる迅速かつ簡便な手法として、Fe, Al, Si, CaおよびMg等に十分な感度を有し、かつそれらを相互に分離測定できるXRFの適用を検討した。コールドクルーシブル溶解試料の表面は、上述のように曲率や凹凸があるため、このような表面性状の影響が少ないエネルギー分散型検出器を採用した。また、試料あるいは分析面ごとに組成が大きく変化することを考慮し、ファンダメンタルパラメータ法 (FP法)^{6,7)}を用いて定量計算した。

3. 実験

3.1 コールドクルーシブル溶解

タンディッシュ溶鋼または鋳片より採取した試料約100

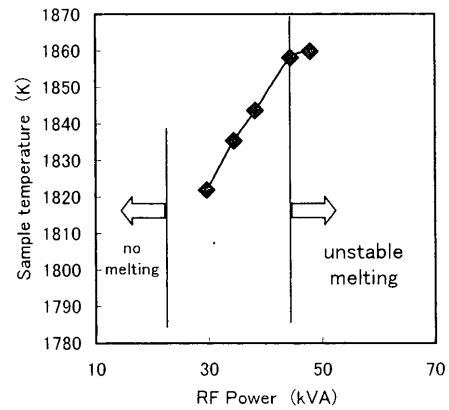


Fig. 2. Sample temperature and RF power.

gを、Ar中、溶解電力35~45 kVA、周波数300 kHzで1~5分間保持した後、溶解電圧をOFFにして急冷した。溶解中の試料温度を、2色温度計にて測定した。坩堝の内径は、30 mmで内部形状は、下部が半球状をなし、16セグメントに分割された水冷坩堝を用いた。

3.2 表面電解による介在物抽出

10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノールを電解液とし、電解電流<0.6 Aの条件でコールドクルーシブル溶解試料表面を電解し、目孔径2, 5, 10および40 μm等の金属ふるいおよび、ポアサイズ0.2 μmのフィルターを用い、超音波ふるい分け法¹⁾により分別濾過して介在物を抽出した。また、母材は10%臭素-メタノール溶液中で温度60℃にて超音波を印加しながら溶解して、上記と同様に残さを抽出した。抽出した介在物をアルカリ融解した後、酸で希釈し高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)により、組成を定量した。

3.3 蛍光X線分析

XRF分析には、セイコー電子工業(株)製SEA2010を用いた。X線管電圧15 kV、測定時間90秒の条件で、試料室内は真空として分析した。尚、広領域を分析するために、測定面積は、20 mm径に拡大した。

4. 結果と考察

4.1 コールドクルーシブル溶解条件

(1) 溶解電力

コイルに投入した電力と浮揚試料温度との関係をFig. 2に示す。30~45 kVAの範囲で試料温度は投入電力にほぼ比例して増加したが、45 kVA付近からメニスカスの振動を伴う不安定現象が発生し、併せて試料温度の上昇も鈍化した。このため溶解条件としては、軸対称な浮揚が十分保持できる35 kVAに設定した。Fig. 2に示したように、35 kVAにおける試料温度は約1835 Kであり、コールドクルーシブル溶解においては、スーパーヒートは数十℃程度で安定に浮揚溶解が可能であることがわかる。

(2) 溶解保持時間

コールドクルーシブル溶解試料の表面層から抽出された介在物量を試料重量で割って求めた値の母材中の介在物含有率に対する比を表面回収率とした。ここで、母材中の介在物含有率は、約100gの母材を臭素メタノール法で全量溶解して抽出した介在物を分析して求めた。アルミナ系およびスラグ系介在物の各含有率を表すものとして、 Al_2O_3 およびCaOに着目した。Fig. 3にコールドクルーシブル溶解試料表面から約70 μm の深さまで電解したときの Al_2O_3 の表面回収率とコールドクルーシブル溶解保持時間との関係を示す。Fig. 3より、溶解保持時間5分で、70%を越える Al_2O_3 が表面に集積しているのがわかる。この結果から、溶解保持時間は、迅速性も考慮し、表面回収率がほぼ飽和する5分を採用した。

また、Fig. 4には、保持時間5分で溶解した試料の表面から深さ方向の Al_2O_3 およびCaOの分布を調べた結果を示す。いずれの介在物も表面から5~20 μm までに高い密度で集積していることがわかった。表面からおおよそ300 μm の深さの層では、表面回収率はほぼ100%に達した。この結果から、コールドクルーシブル溶解試料中の介在物の化学分析においては、表面から約300 μm 電解して抽出し、分析することとした。

4.2 コールドクルーシブル溶解後の介在物

(1) 粒度分布

Fig. 5に母材およびコールドクルーシブル溶解後の各試料中の介在物を電解抽出して調べたアルミナ系、スラグ系別の粒度分布を示す。ここで、各粒度の頻度は、アルミナ系、スラグ系のそれぞれについて、全抽出量に対する重量比を表す。Fig. 5からわかるように、粒度別定量値には若干の差異がみられるが、いずれの介在物についても溶解前後で著しい粒度分布の変化は起きていないものと考えられる。従って、コールドクルーシブル溶解を行っても母材のおおよその介在物粒度分布が評価できるものと思われる。本実験で適用した電解条件では、表面から300 μm (重量約5g) 電解するのにおよそ8時間を要したが、全量を電解するのに要する時間と比較するとはるかに短時間で済んだ。従って、コールドクルーシブル溶解によって介在物を

表面に集積することで、従来の抽出時間を大幅に短縮することが可能である。

(2) スラグ系介在物の組成

スラグ系介在物はアルミナ系介在物に比較して、熱的に不安定であり、再溶解時に組成等が変化することが考えられる。そこで、母材およびコールドクルーシブル溶解試料から抽出したいくつかのスラグ系介在物をそれぞれSEM-EDXにて分析した。スラグ系介在物のSEM写真およびSEM-EDX分析結果の一例を、それぞれFig. 6およびTable 1に示す。Fig. 6にみられるように、コールドクルーシブル

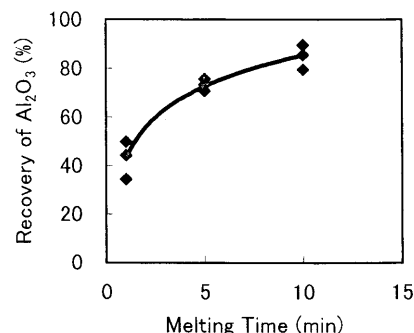


Fig. 3. Dependence of recovery*) of Al_2O_3 on the melting time in cold crucible.

*) Ratio of Al_2O_3 content in surface layer of 70 μm -depth to Al_2O_3 content of original sample.

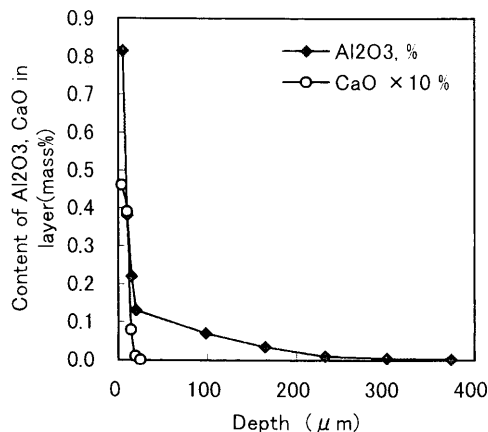


Fig. 4. Depth profile of Al_2O_3 and CaO in the surface layer of steel solidified after cold crucible melting.

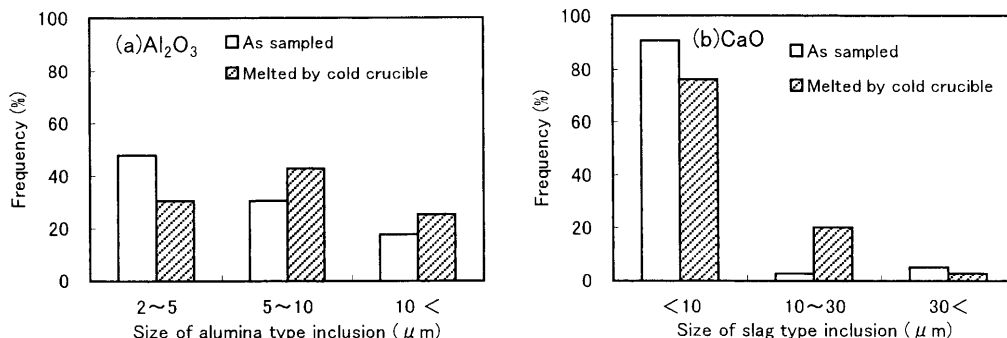


Fig. 5. Size distributions of inclusions in steel before and after cold crucible melting. (a) Alumina type inclusion, (b) slag type inclusion.

ル溶解後もスラグ系介在物はほぼ球形の形状を保持しており、溶解や合体したものはほとんどみられなかった。従って、一例として Table 1 に示したように、コールドクルーシブル溶解前後でスラグ系介在物の組成に大きな変化は生

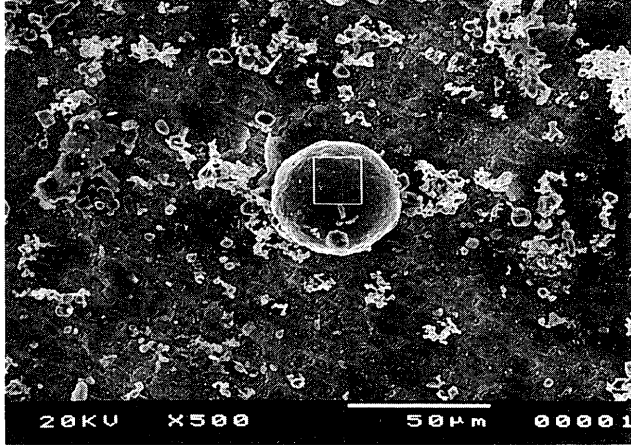


Fig. 6. SEM photograph of slag type inclusion extracted from cold crucible melted steel.

Table 1. Component of slag type inclusion in steel before and after cold crucible melting (mass%).

	Al ₂ O ₃	CaO
As sampled	47	49
Cold crucible melted	55	44

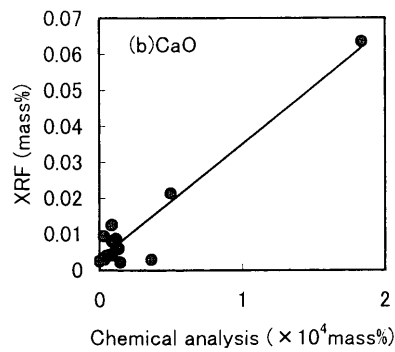
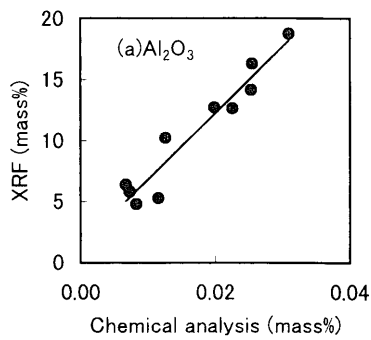


Fig. 7. Correlation between chemical analysis and XRF. (a) Al₂O₃, (b) CaO.

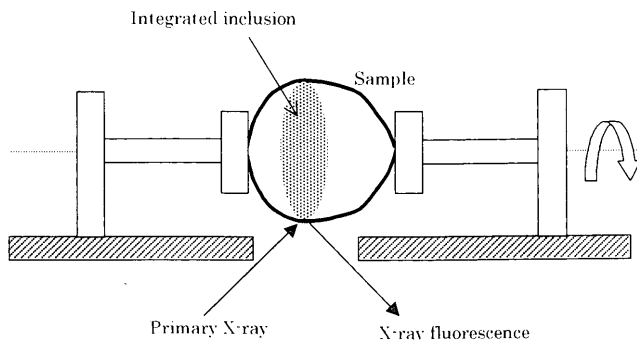


Fig. 8. Schematic diagram of rotating XRF.

じていないものと考えられる。

4.3 コールドクルーシブル溶解試料表面のXRF分析

コールドクルーシブル溶解試料表面の直接XRF分析および表面電解抽出/ICP-OES分析の、各分析結果間の相関をAl₂O₃およびCaOについてそれぞれFig. 7(a), (b)に示す。Fig. 7にみられるように、XRF分析結果と電解抽出分析結果との間には、ばらつきはいくぶん大きいものの、一定の相関が見出された。CaOに関しては、多くの試料において、Al₂O₃に比較して、含有率が低かったが、取鍋スラグの流入等による異常高濃度の検出は十分可能であることがわかった。

以上のようにして、XRFはアルミナ系、スラグ系の種類別に存在量の指標を与えることがわかったが、試料表面のほぼ全面を複数回に分けて分析する必要があり、製鋼プロセスへのフィードバックを目的とした場合、迅速性にさらなる改善の余地があった。そのため、XRF分析装置の試料室内に試料回転装置を設け、真空中で試料を回転させながら分析できるように改良を加えた。Fig. 8に、試料回転XRFの概念図を示した。鑄片から採取した試料をコールドクルーシブル溶解した後、回転数4rpmで90秒間XRF分析した。尚、コールドクルーシブル溶解においては、浮揚溶解保持後、徐々に溶解電圧を下げることによって除冷条件とし、試料側面に介在物を集積させた。

Fig. 9に、試料の側面を90°間隔で、4面 (Fig. 9中 a, b, c

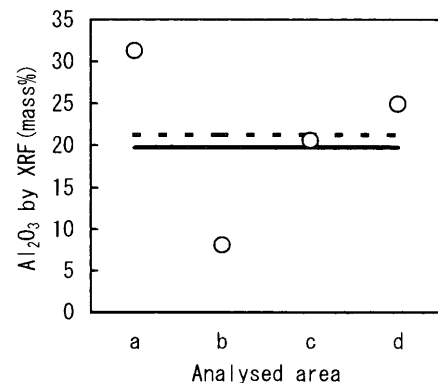


Fig. 9. Comparison between rotating and static XRF. — rotating XRF, --- averaged static XRF, ○ static XRF.

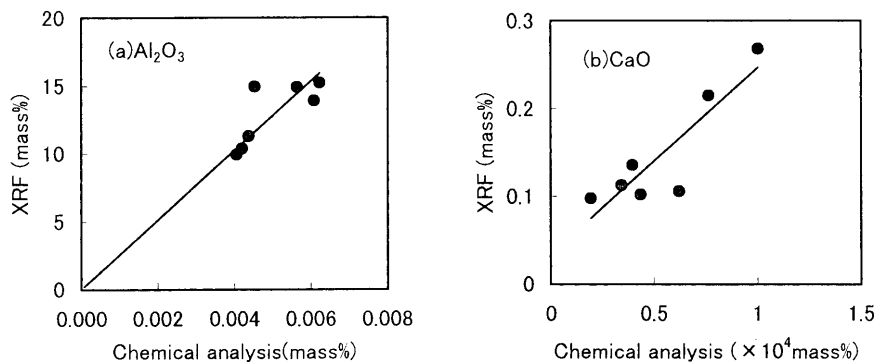


Fig. 10. Correlation between rotating XRF and chemical analysis.
(a) Al_2O_3 , (b) CaO .

およびdと記した)を各々静止状態で90秒間分析した結果と、回転させながら分析した結果とを比較して示した。Fig. 9よりわかるように、静止状態の分析結果は各面の間でばらついているが、回転状態で分析した結果は、静止状態での4面分析値の平均値とほぼ一致した。また、Fig. 10に示すように、回転状態でXRF分析した結果は、表面電解抽出分析結果とも良好な相関が確認された。回転XRF法により、コールドクルーシブル試料のXRF分析時間は、試料室の真空引きを含めて、静止状態多面分析に要した約15分から2.5分に短縮された。

5. 実プロセスにおける鋼清浄度評価への適用

コールドクルーシブル溶解/XRF法を用いて、製鋼プロセスにおける鋼の清浄度を評価した。タンディッシュ溶鋼試料と部位別鋳片試料さらに鋳型内電磁攪拌の有無の各場合について、本法を適用して比較した。鋳型内電磁攪拌では、連続铸造鋳型内の長辺メニスカス部に1対のリニアモーターを設置し、鋳型内の溶鋼に水平旋回流動を与える。流速を凝固シェル前面に与えることにより、介在物の凝固シェルへの捕捉が抑制されることがわかっている^{8,9)}。評価の結果、Fig. 11に示すように、本法のアルミナ存在量指標は、タンディッシュ試料で最も高く、これに比較して鋳片特に、チャージの中間部の鋳片で低くなりさらに、電磁攪拌を加えることにより顕著に低下することを示しており、従来の評価法と一致する結果が得られることが確認された。

6. おわりに

コールドクルーシブル溶解により、鋼中介在物を表面層に集積させ、この試料表面を直接XRF分析することにより、種類別の介在物存在量指標を得る迅速評価法を検討し、以下の知見を得た。

(1) 溶解保持時間5分で、介在物の70%以上が表面から70 μm の層に集積する。

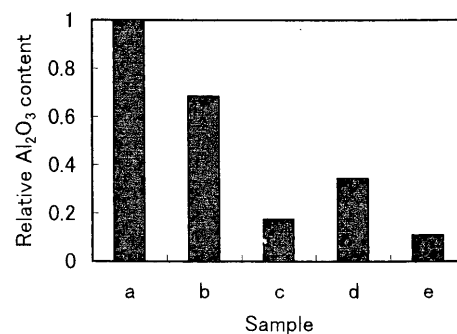


Fig. 11. Evaluation of Al_2O_3 in steel samples with a developed method.
a: tundish sample, b: slab (bottom) without EMS^{*)}, c: slab (bottom) with EMS, d: slab (middle) without EMS, e: slab (middle) with EMS.
*) Electro-magnetic stirring.

(2) アルミナ系およびスラグ系のいずれの介在物も溶解による凝集・合体は顕著ではなく、またスラグ系介在物の組成変化は認められなかった。

(3) コールドクルーシブル溶解試料表面を直接XRF分析することにより、アルミナ系、スラグ系の各種類別の存在量指標を得ることが可能であることを確認した。また、試料を回転させながらXRF分析することにより、2.5分で分析可能な迅速評価手法を開発した。

文 献

- 1) Y. Yoshida and Y. Funahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2489.
- 2) Y. Nuri and I. Umezawa: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 1897.
- 3) K. C. Mills, P. N. Questede, R. F. Brooks and D. M. Hayes: *Turkdogan Symp. Proc.*, Iron and Steel Society of AIME, Warrendale, PA, (1994), 105.
- 4) T. Toh, M. Wakoh and K. Okazawa: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 570.
- 5) T. Toh, T. Inomoto, Y. Kon-no, H. Kondo, H. Yamamura, M. Wakoh, E. Takeuchi and A. Itoh: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 13.
- 6) H. Nagashima, S. Sato, M. Okano, T. Mochizuki and Y. Yoshioka: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 85.
- 7) T. Sonoda, S. Kawai and M. Akamatsu: *Bunseki-kagaku*, **35** (1986), T136.
- 8) H. Esaka, T. Toh, H. Harada, E. Takeuchi and K. Fujisaki: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 4.
- 9) T. Toh, H. Hasegawa and H. Harada: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1245.