

Table 3. Amount and depth of nitriding for various steels.

Steels	Depth of nitriding (mm)	Nitrogen content after exposure (%)	Hardness (HVM, L-100 g)	
			Original specimen	Exposed specimen
Extra low C steel		0.055	137	192
Low C steel		0.006	115	85
0.4 C steel		0.274	289	139
0.5Mo		0.285	214	204
0.3Cu		0.268	179	185
0.3Cu-0.2Ni		0.501	204	278
YAW-TEN 50		0.270	178	315
1Cr-0.3Mo		0.459	249	303
2.25Cr-1Mo	0.35	0.633	191	458
5Cr-0.5Mo	0.65	0.593	175	540
7Cr-Si-Al	0.66	1.66	173	632
13Cr	0.45	0.908	206	683
13Cr-Al	0.59	1.28	151	685
18Cr	0.54	1.76	145	709
25Cr-2.5Ni-N	0.42	1.22*	154	596
High Mn-0.5Ni		0.580	198	276
2.5Ni		0.288	179	194
3.5Ni		0.333	207	237
18-8	0.15	0.355	247	883
High C-25-20	0.13	0.229	182	445

(* Original specimen N : 0.199%)

%C鋼も脱炭により硬度が減少している。高 Mn-0.5Ni 鋼を含め低 Ni 鋼もかなり窒化を受けている。18-8 鋼もかなり窒化しているが、Photo. 3 (5)に示すごとく表面層のみにとどまっている。しかし窒化層の硬度はかなり高い。

参考までに一部の試料について表面窒化物の電子線回折を行なったが、低炭素鋼は γ -Fe₄N(fc.c.), 0.5Mo 鋼は δ MoN(hex), 1Cr-0.3Mo および 2.25Cr-1Mo 鋼は CrN(fc.c.) および δ MoN(hex), 5Cr-0.5Mo, 13Cr および 18-8 鋼は CrN(fc.c.), 2.5Ni および 3.5Ni 鋼は Ni₃N(hex) および Fe₃N(hex) であった。

4. 結 言

以上のごとく、試験した鋼種の中には水素浸食および窒化の両者に対して抵抗性を有する材料は見当たらず、強いて挙げれば極低炭素鋼ということになるが、これも絶対的なものでなく、また高温強度も問題となつてこよう。

18-8 鋼の抵抗性も絶対的なものでなく、実装置でも 2~3 year で破損した例もある。オーステナイト系ステンレス鋼でも高炭素鋼になると、水素浸食に対して完全な抵抗性は得られず、たとえば 0.36%C-25Cr-20Ni 鋼の場合脱炭し粒界割れを受けることがわかった。

文 献

- 1) 桑原: 扶桑金属, 1 (1949) 3, p. 32
- 2) J. J. MORAN, et al.: Corrosion, 17 (1961) 4, p. 191 t
- 3) D. W. McDOWELL, Jr: Materials Protection, 1 (1962) 7, p. 18
- 4) 横田, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 12, p. 1963

ガス利用率の変化について*

(連続分析による高炉特性の調査—I)

東京大学生産技術研究所 桑野 芳一

東京大学工学部 工博館 充

On the Fluctuation of Gas Utilization Ratio in Blast Furnace

(Investigation of the characteristics of blast furnace by continuous top gas analysis—I)

Yoshikazu KUWANO and Dr. Mituru TATE.

1. 緒 言

筆者らはさきに赤外線分析計と熱伝導型分析計をもちいて、試験高炉の炉頂ガスの連続分析を実施し、典型的なガス組成の挙動、ならびに異状現象(吹き抜けなど)の発生を炉頂ガス組成が速やかに反映することを確認した。

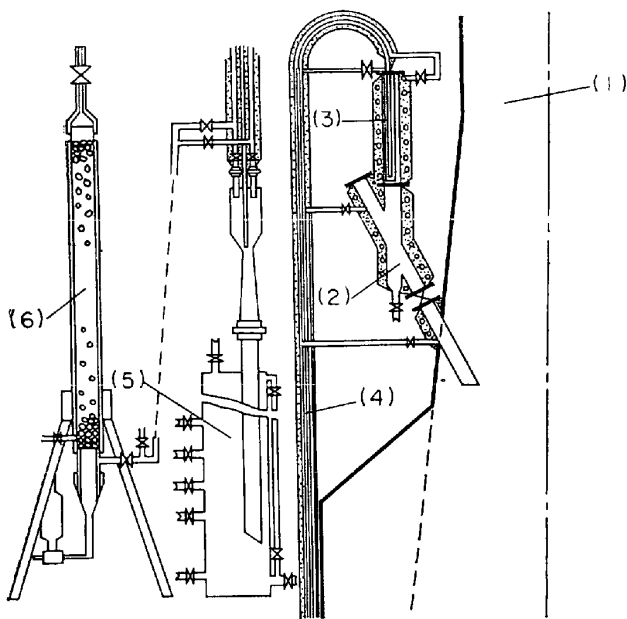
1965年8月~1966年7月川崎製鉄千葉工場のNo 2(高圧), No 4 高炉の除塵器入口の荒ガスについて連続分析の工業代を試みる一方、ガス組成の挙動を調査し好結果を得た。以下これまでの経過と炉頂ガス組成の挙動および炉況との関係について述べる。

2. ガス採集方法と分析計

2.1 ガス取出口と前処理装置

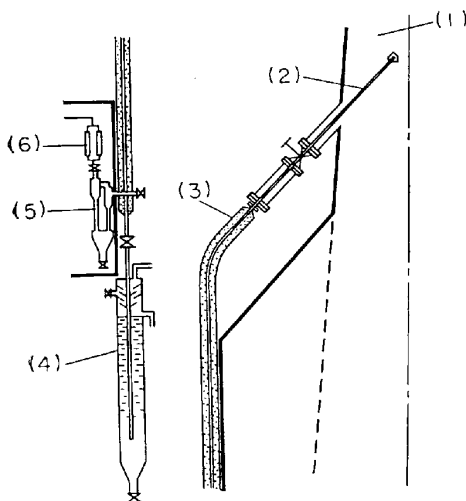
除塵器入口の下降管より荒ガスを取出す方法をFig. 1に示す。この系は、(2) ガス採取パイプ、(3) バッグフィルター(テフロンクロス)、(4) 輸送管、(5) 水封槽、(6) 冷却筒から成っており、水封槽入口までは2系列で系全体を蒸気で強制的に保温している。バッグフィルターの視視は、入出口の圧力差を測定し、この値が一定値に達したとき、冷却筒入口から N₂ を吹込み、バッグ表

* 第72回講演大会にて発表 講演番号 206 昭和41年11月10日受付



(1) Down comer, (2) Sampling, (3) Bag filter
(4) Guiding pipe, (5) Pressure stabilizer
(6) Cooling chamber

Fig. 1. Sampling gas inlet and pretreatment apparatus.



(1) Down comer, (2) Sampling pipe, (3) Guiding pipe,
(4) Pressure stabilizer, (5) Double cyclon, (6) Filter

Fig. 2. Gas-sampling method without filter.

面に付着したダストを荒ガス管内へ逆送するようにした。

前処理装置の構成は、(1) 1次脱湿器、(2) コットレル、(3) 2次脱湿器、(4) 流量計、(5) 2次定圧槽から成っている。

これらの詳細は前報²⁾を参照されたい。

2.2 分析計

分析計の測定原理は省略する。CO、CO₂には赤外線分析計、H₂には熱伝導型分析計を用いた。赤外線分析計の仕様は前報²⁾どおりで、ここでは新しく設置した水素分析計の仕様を挙げる。

- (1) 型式 AH-102 型 (日立一堀場製作所)
- (2) 測定方式 熱伝導半拡散方式

- (3) 測定範囲 0~5%
- (4) 出力 0~10mV
- (5) 精度 最大スケールの±2.5%
- (6) 応答速度 90%応答で20 sec (流量500cc/min)
- (7) ガス量 200~1000cc/min

3. 測定経過

3.1 ガス取出口と前処理装置

Fig. 2は装置の保守を容易にし、かつ手入れの頻度を少なくする目的で、除塵器入口の荒ガスを地上面まで導き定圧槽を介して大気へ放出する。この系へ150 l/minの荒ガスを流せば、1~2回/dayの頻度で定圧槽入口よりN₂を吹込み、輸送管内壁に付着したダストを飛ばす程度の保守で連続測定を支障なく実施することができた。しかし、炉況が悪化し、スリッパならびに棚吊りなどが発生した場合に、ダスト量の増加と炉頂温度の上昇が起これ、これに関連して蒸気吹込み、棚落し減圧など1連の操作が行なわれる。ガス採集ゾンデ先端部と、輸送管の一部に閉塞が起これ、その都度人力によつてこれを取除かねばならなかつた。閉塞カ所を調査したところ、管路内壁での凝固水の発生が閉塞の原因と考えられた。このためFig. 1に示すような、取出し法に改良したところ、結果は良好で測定期間を通じて、上述のようなトラブルは一度も発生しなかつた。

前処理装置への試料ガスの供給は、定圧槽入口により50 l/minのガスを分取して冷却筒へ送り、ガスの露点温度を水温まで低下させ、大部分の水分をそこで除去したのち、1次脱湿器(5±1°C)、コットレル、2次脱湿器(-2±1°C)の微清浄、脱湿装置および2次定圧槽を経て大気へ放出した。この系の運転状況は良好であつた。

3.2 分析計

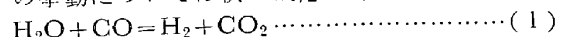
測定開始後4カ月を経過した頃、赤外線分析計(CO計)の増幅器に故障が生じた以外は、測定期間を通じて正常な動作を行なつた。この分析計(CO、CO₂、H₂)は1日1回標準ガスをもちいて、スパンおよびゼロ点の検定を行なつたところほぼ仕様どおりであつた。また赤外線ガス分析計の測定値は気圧変動の影響を受けるが、大気圧付近の圧力水準では、近似的に気圧変動に比例して指示値が変る。しかし強い低気圧の場合を除いては更正時の気圧を基準にするため、最大スケールの0.5%以下で使用上問題はなかつた。

4. 結果と考察

4.1 炉頂ガス組成の挙動

炉況が比較的安定している場合の炉頂ガス組成、炉頂温度ならびに熱風圧の挙動をFig. 3に示した。図から明らかなように、炉頂ガス組成は熱風圧ならびに炉頂温度の変動に対応して変化している。これは炉内におけるガスの通気抵抗、すなわち、炉内状況の変化を示している。またCO、CO₂%と(CO+CO₂)%を比較すればCOの変化がCO₂のそれよりも大きいことがわかる。これは直接還元領域内で鉄の直接還元の変化を顕著に反映しているものと思われる。これらの量的関係については次の機会にのべる。

H₂の挙動については次の反応が考えられる。



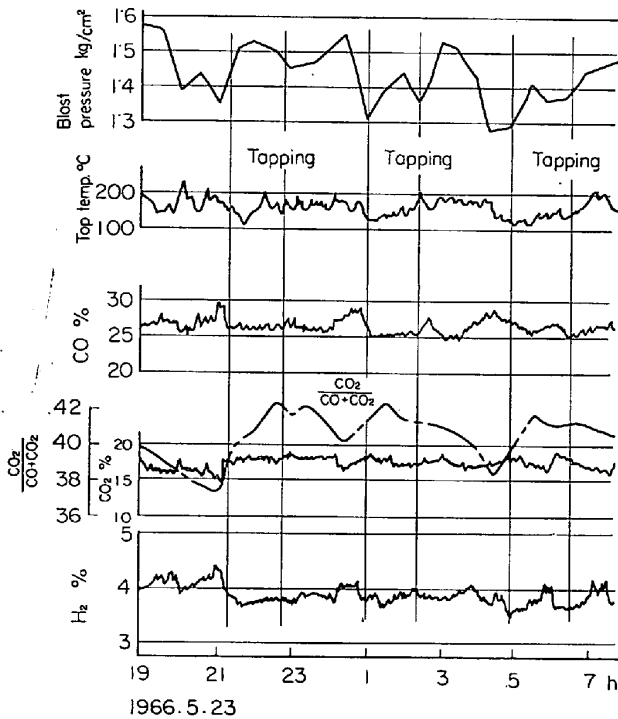


Fig. 3. Behavior of the blast pressure top gas temperature and gas composition at normal running.

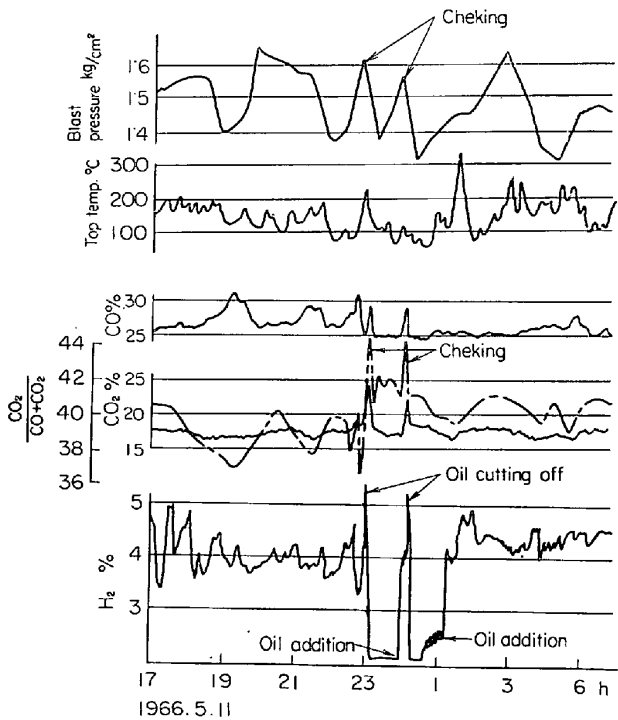
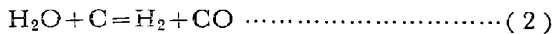


Fig. 4. Behavior of the blast pressure, top gas temperature and gas composition at abnormal running.



(1)式の反応が進行する場合、ガス中のCOが減少してH₂とCO₂が増加し、N₂とCOの含量が減少する。(2)式の場合はH₂とCOが加わり、N₂とCO₂含量が減少する。これらの関係を Fig. 3 について観察す

れば(2)式の反応が進行しているものと思われる。

Fig. 4に棚吊り時の各パラメーターの挙動を示した。図から明らかなように、CO+CO₂の値が著しく増加している。これは放風によるボッシュガス量の一時的減少、ソリュージョンロス割合が増大すること、およびガスの滞留時間が一般的に大きくなるためと考えられる。

4.2 出鉄中のη_{CO}の変化

1966年3月～6月 No 4 高炉の700回の出鉄時について、CO利用率η_{CO}(CO₂/CO+CO₂)の変化を調査したところ、出鉄中にη_{CO}が極大になる場合が44.7%、極小のそれが23.6%、単調減少が18.6%、単調増大が11.1%、変化しない場合が2.0%であった。すなわち出鉄中にη_{CO}が極大になる頻度が最も多いといえる。このように出鉄を一周期とする変動の傾向は、試験高炉のように顕著でないにしても、大型炉でもみとめられ、この意味では相似性があるといえる。しかし変動の原因そのものは、今のところ不明であり、今後の研究にまたねばならない。

4.3 η_{CO}と出鉄成分

前述の如く、η_{CO}の変動は直接還元領域の変化を顕著に反映する。この直接還元の変化は当然炉の下部の熱的状态、したがって難還元物質の還元量を変化させるはずである。そこでη_{CO}と鉄鉄中の[Si/S]との関係を試験高炉と大型高炉について調査した結果を Fig. 5 に示した。

試験高炉ではそれらの間の対応性が明らかにみとめられる。大型高炉でもある種の対応性はみとめられるが試験高炉ほど顕著でなく、これはη_{CO}の変動が炉の inertia によつて変調されるため、そのまま出鉄成分に反映

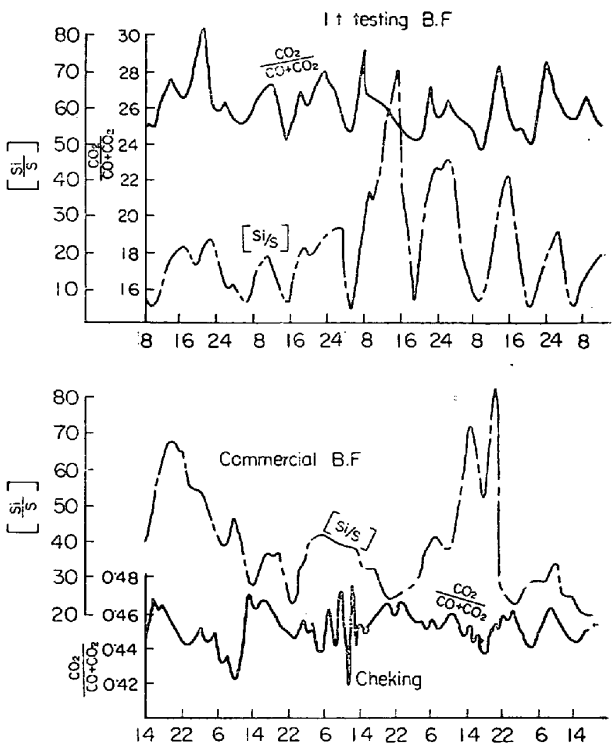


Fig. 5. Relation between top gas compositions and si/s.

しなくなるためと思われる。しかし出銑間隔内の成分の変化を連続的に調査すれば、これらの関係がより一層明確になるものと思われる。

5. 結 言

1) 大型高炉の除塵器入口の荒ガスを連続的に取り出し、脱湿、脱塵を行ない、分析計へ試料ガスを供給する方法を開発した。

2) 炉頂ガス組成は、熱風圧、炉頂温度の変化と対応して変動している。

3) CO の変動が CO₂ のそれより大きいことから、炉頂ガス組成は直接還元領域の変動を顕著に反映するものと思われる。

4) CO の利用率は出銑中に極大になる場合が非常に多い、また試験高炉の場合と同様出銑を一周期とする η_{CO} の変動がみとめられる。

5) η_{CO} と [Si/S] との間の対応関係は、試験高炉では明確にみとめられるが、大型高炉では試験高炉ほど顕著でない。これは炉の inertia によるおくれの相異によるものと考えられる。

文 献

- 1) 館, 桑野: 生産研究, 17 (1965) 9, p. 238
- 2) 桑野, 館: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 764

鋼中微量カルシウムの定量について*

大同製鋼, 中央研究所

滝波勝文・足立敏夫・伏田 博

On the Determination of Trace Calcium in Steels

Katufumi TAKINAMI, Toshio ADACHI and Hiroshi FUSHIDA

1. 緒 言

発光分光分析による鉄鋼中の微量 Ca の定量は、化学的予備分離を行なった後、発光分光分析法と組合せて定量する方法が多く採用されている^{1)~3)}。これらはいずれも溶媒で抽出・分離したもので 0.001% 以上の Ca を対象としている。著者らは定量精度の向上と定量下限の拡大を目的に、希土類元素を捕集剤とし、Ca を弗化物とし共沈させ、Fe その他の元素から Ca を分離濃縮後発光分光分析することにより、鋼中の微量 Ca (0.0001~0.002%) を精度よく定量する方法を確立した。

本法は低濃度域 (0.0001%) までの Ca が定量できるばかりでなく、操作が簡便且つ熟練を要しないなどの特徴をもっている。以下その定量法の概要を報告する。

2. 実験方法および実験結果

2.1 試薬および標準溶液

弗化物共沈分離を行なうための試薬および標準溶液は次のとおりである。

(1) 試薬

CaCO₃, La₂O₃, 純鉄, 弗化水素酸, 硫酸, 塩酸はすべて市販の特級試薬を用いた。

(2) 標準溶液 Ca : CaCO₃ 2.50 g を塩酸 (1+1) 20 ml に溶解し、1000 ml のメスフラスコに移し、1mg Ca/ml とし、原液から 5 ml ピペットで正確に採り 1000 ml のメスフラスコに移し、5 μg Ca/ml とする。(以下 Ca 液と略記す)

La : La₂O₃ 1 g を硫酸 (1+1) 10 ml で溶解し、1000 ml のメスフラスコに移し 1mg La₂O₃/ml とする。(以下 La 液と略記す)

2.2 カルシウム分離条件の検討

弗化物共沈分離条件を検討するため、放射性同位元素 ⁴⁵Ca によるトレーサー法を適用した。実験は純鉄 5g を硫酸 (1+4) で溶解し、沔紙 (5種A) で沔過後の沔液に ⁴⁵Ca 溶液を投入し、水で 100 ml に稀釈し共沈剤を加え、湯浴上で 10 min 加熱後弗化水素酸を加え、沔紙 (5種B) で沔過洗浄する。沈殿を沔紙とともに磁製ルツボ中で灰化した後、ステンレス製測定皿に移し放射能強度を測定した。この操作で取上げた検討因子は、(1) 硫酸 (1+4) の添加量 40 ml と 60 ml, (2) 共沈剤の種類 Ce₂O₃ と La₂O₃, (3) 共沈剂量 Ce 5, 10mg La 10, 25mg, (4) HF 添加量 10, 20 ml, (5) 沈殿生成後の放置時間 0, 5, 10, 20 min, (6) HF (1+10) による洗浄回数 5, 10回, (7) Ca 添加量 0.001, 0.0001% の7因子で2または4水準で16回の実験を行なった。放射能強度を特性値として分散分析した結果を Table 1 に示す。

この結果より放射能強度が高いものすなわち、Ca 捕集率をよくする因子と条件は、硫酸 (1+4) 40 ml, 共沈剤は La, 共沈剂量は 10mg, HF 添加量 20 ml, 放置時間 0 min, 洗浄回数は 5 回であることがわかった。Table 1 より 5% の危険率で有意差が認められた因子の内共沈剤は La とし、溶解酸量, HF 添加量, 放置時間につき条件を絞って実験したが各因子のわずかな変化は放射能強度に差を認めなかった。したがって前記条件を

Table 1. Analysis of variance table.

Factor	SS	f	V	F	Contribute rate	
A	553	1	553	10.6*	15.2%	F ₄ (0.05) 7.7 (0.01) 21.2
B	421	1	421	8.1*	11.6	
C	100	1	100	1.9	2.7	F ₄ (0.05) 6.6 (0.01) 16.7
D	484	1	484	9.3*	13.3	
E	1765	1	588	11.3*	48.2	
F	4	1	4	—	0.1	
G	0	1	0	—	0	
A × D	4	1	4	—	0.1	
B × C	100	1	100	1.9	2.7	
e	209	4	52.2		5.7	
Total	3640	15				* Significant degree 5%

Investigation factor

A	Amount of sulfuric(1+4)acid	40	60 ml
B	Co-precipitant	Ce	La
C	Amount of co-precipitant	(Ce 10 La 25)	(Ce 5 La 10 mg)
D	Amount of hydrofluoric acid	10	20 ml
E	Standing time	0 5 10	20 min
F	Numbers of washing	5	10
G	Amount of Ca	0.001	0.0001%
	Interaction	A × D	B × C

* 第72回講演大会にて発表 講演番号 213 昭和41年11月10日受付