

$$T = \frac{T_0}{1+kt} \dots\dots\dots(2)$$

$$k = aT_0 + b \dots\dots\dots(3)$$

で與えられる。次に $T_0 < 400^\circ\text{C}$ になると表面スケールは殆んど成長しないから、加熱試験片を常溫迄放冷した場合と $t \rightarrow \infty$ の場合の W とは殆んど等しいと考えられこの場合の W は (1) 式の第一近似としての次式で求められるはずである。

$$-\ln kW^2/T_0 = \alpha + \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T_0} \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{但し } \alpha = -\ln \frac{2AR}{Q}$$

故に、(4) 式が利用できるとすれば實測値より計算した $-\ln kW^2/T_0$ と $1/T_0$ は直線關係をもち、且兩者の關係を示す直線關係から Q が計算できるはずである。そこでこの關係を求めたところ 4.25mm 以下の試験片では非常によく (4) 式を満足していることが判り、これより $Q = 29200 \sim 36000 \text{ cal/gr-mol}$ が得られた。更らにこの値を利用し (1) 式により種々の酸化時間 t についての W を計算し $W-t$ 間の關係曲線を求めた。更に (2) 式より

$$\frac{dT}{dt} = -\left(a + \frac{b}{T_0}\right) \frac{1}{T^2} = -\frac{k}{T_0} \cdot \frac{1}{T^2}$$

が得られ冷却速度は k/T_0 に比例し、その時の試験片の溫度の自乗に逆比例することが判るがこれより更に、 k/T_0 と W の關係曲線が求まる。これらの兩曲線は試験片表面に形成されるスケール量は試験片の表面の溫度に著しく影響をうけ、放冷開始溫度が高くなるとスケール量は急激に増加し、且つその成長は酸化初期に殆んど完成され、その後の成長は非常に緩慢になること、及びこの場合試験片の冷却速度が小さい程スケール量は増すがこの速度の影響はこれが大きくなるにつれて次第に減少し、或る速度以上になるとスケール形成量は冷却速度に殆んど無關係になつてくることを示している。次にスケール層の組成及びその成長について、主として鐵イオン、酸素イオンの擴散の立場から考えてみる。實驗ではスケール層中に Fe_2O_3 層を全く認めることができなかつたが、これは Fe_2O_3 層の成長速度が遅いこと、酸化時間が短かかつたためと思われ、 Fe-O 系の狀態圖からは大氣中酸化の場合には當然常にスケールの最外層には厚みの差はあれ Fe_2O_3 層が存在していると考えねばならぬ。そこで各スケール層の最表面には放冷溫度が高くなるにつれてその厚みも一樣に増加する Fe_2O_3 層が常に存在しているとしてスケール組成と冷却條件の關係について更に考察を進めた。

III. 結 論

以上の結果を要約すると次の通りである。

1. 加熱鋼板表面に形成されるスケール量はその放冷開始溫度が高く且冷却速度が小さい程急激に増加する。
2. 冷却時に形成されるスケールの大部分は放冷初期の僅かの時間内に形成され、その後の成長は非常に緩慢である。
3. 放冷開始後 t sec 後のスケール形成による試験片の重量増加量 W は (1) 式で與えられる。
4. スケール表面はその表面はその厚みが小さい程美しく $400 \sim 600^\circ\text{C}$ から大氣中放冷した鋼板表面には非常に美しい光澤の紺色系統のスケールが形成されその組成は殆んど Fe_3O_4 のみからなる。
5. 放冷開始溫度が 700°C 以上になるとスケール表面は急激に光澤を失い、灰白色を呈する。
6. 更に溫度が上昇し 1000°C になるとスケール表面の光澤は 900°C の場合に形成されたスケール表面よりも反つて増しその色も幾分青味を帯びる。
7. 放冷開始溫度 700°C 以上の試験片表面のスケールの大部分は常に FeO 層と Fe_3O_4 層からなり、地鐵から外側に向いこの順にはつきりした層をなして密着している。
8. スケール中の FeO 層の厚みは放冷開始溫度が高くなるにつれて急激に且一樣に増加する。
9. これに反し Fe_3O_4 層の厚みは $800 \sim 900^\circ\text{C}$ の間の放冷開始溫度迄は溫度と共に増加するがこの溫度以上になると反つて減少してゆく。
10. 一般にスケール中の Fe_3O_4 層の成長は共存する FeO 層の成長に比べて、非常に緩慢である。
11. 加熱試験片の放冷開始溫度が $700 \sim 800^\circ\text{C}$ になるとスケール表面に數 $10\text{m}\mu$ 程度の太さの微細な紐狀物質が現われ溫度と共に次第に成長し網目をなして表面を被いこの太さは放冷溫度 1000°C の試験片では $200 \sim 400\text{m}\mu$ の程度である。
12. 鋼板の表面酸化の活性化エネルギーは $29,600 \sim 36,200 \text{ cal/gr mol}$ である。

(41) 合理的なデータのとり方について

富士製鐵株式會社 室蘭製鐵所

工 福 岡 吉 治

從來、統計的に決定を下す場合、過去の操工表から無意識にデータを集めたり、たとえ實驗を計畫しても觀測

個数を勝手にきめてしまうために、標本の大きさによつて結果が有意でなかつたり、或は經濟的に無意味な差が検出され、或はまた不必要に推定の精度を高めることがまゝある。そのため、古くから O.C 曲線の議論が展開され、生産者危険、消費者危険の概念があつたが、これらは、いわば靜特性と呼べるべきものであつて、現實のプロセスに對して最適條件 (optimum condition) で作働しているわけではない。

周知の如く、統計的決定には過誤が免かれない、その危険の確率が客觀的に保證されているところにその科學性があるのであるが、さらに、我々技術者の行動は常に經濟的であらねばならぬ。そのために、過誤をおかした際受ける損失を考える。しかし、過誤による損失と検査費用は相反する量である。従つて、これらの和、即ち、總損失を平均において最小にすることが要求されるであらう。

この場合、事前確率の概念が必要となるが、これが既知のときは、經濟的統計的決定方式とは所謂 Bays 解である。未知のときは、最も多く損失を生ずる事前確率に對しその損失を最小にする方式が、もし存在するならば、經濟的である。これを Minimax 解と名付けるが、事前確率に對する知識が全く缺けているのであるから、この場合に對して合理的な解である。従つて、これを最適決定方式 (optimum decision) と名付けよう。

實際問題において、事前確率の未知なことが多いが、しかし、全くの不明であることも稀である。例えば、抜取検査において、最悪の事前確率とは、全てが不良品であることになるが、このようなことは全く考えられないと言つてよい。また、工程に品質管理が行われていると事前確率の知識を確保することができる。そして、より經濟的な最適決定方式を求めることができる。

これらの考え方を、石炭を購入する際の仕様書を例にとつて説明すると (母分散既知の片側對立假說に對する計量抜取検査)、このときは現物が契約品質 m_0 以下であることをランダム・サンプリングによつて検査するのであるが、今 n コの試料によつて、

$$\bar{x} - m_0 \leq C \text{ ならば 買入れる}$$

$$\bar{x} - m_0 > C \text{ ならば 買入れない}$$

として仕様書を定める。C はある常數であるが、灰分 x は正規分布に従い、その母分散 σ_0^2 は既知と假定すると、

$$C = K_\alpha \sigma_0 / \sqrt{n} \dots \dots \dots (1)$$

ただし、

$$\alpha = \int_{K_\alpha}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-t^2/2) dt \dots \dots \dots (2)$$

とすると、この仕様書の生産者危険は α である。消費者危険 β は對立假說 m に對して定まり、次の關係がある。

$$\frac{m - m_0}{\sigma_0} = \frac{K_\alpha + K_\beta}{\sqrt{n}} \dots \dots \dots (3)$$

さて、簡單のために、 $\sigma_0^2 = 1$ として

$$\text{よい仕切} \dots \dots \dots m = 0$$

$$\text{悪い仕切} \dots \dots \dots m = 1$$

と2種類しかない場合を考える。 p_0, p_1 を夫々の出現確率とすると、明かに

$$p_0 + p_1 = 1 \dots \dots \dots (4)$$

ここで、検査による費用 (或は損失) を考えるために、

α = よい仕切を誤つて悪い仕切と判定する確率

l_0 = そのとき受ける損失

g_0 = よい仕切を正しく判定して受ける利益

同様にして、悪い仕切について β, l_1 及び g_1 を考え、さらに検査費用を cn とすると、損失 L は

$$L = p_0[\alpha(l_0 + g_0) - g_0] + p_1[\beta(l_1 + g_1) - g_1] + cn \dots (5)$$

n は (3) から求められる。合理的な仕様書とは $(c; n)$ 或は (α, β) を (5) が Min になる様に定める。ただし、 α, β は次の領域をもつ。

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq \alpha + \beta < 1 \\ 0 \leq \alpha, \beta \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (6)$$

(a) p_0, p_1 が既知の場合 (Bays 解)

$$K_\alpha = k_1 \exp(-K_\alpha^2/2) + k_2 \exp(K_\alpha^2/2) \dots (7)$$

$$K_\beta = k_1 \exp(-K_\beta^2/2) - k_2 \exp(K_\beta^2/2)$$

ただし、

$$k_1 = \frac{p_0(l_0 + g_0)}{4\sqrt{2\pi c}} \dots \dots \dots (8)$$

$$k_2 = \frac{1}{2k_1} \log \frac{p_0(l_0 + g_0)}{p_1(l_1 + g_1)}$$

で、常數であるから (7) を iteration によつて解く。この解は存在する。

(b) p_0, p_1 が未知の場合 (Minimax 解)

p_0, p_1 の如何にかゝらず、損失の最大値は

$$\left. \begin{aligned} L_0 = \alpha(l_0 + g_0) - g_0 + c(K_\alpha + K_\beta)^2 \\ L_1 = \beta(l_1 + g_1) - g_1 + c(K_\alpha + K_\beta)^2 \end{aligned} \right\} \dots (9)$$

のいずれかである。これは α, β によつてきまるが、

$$\left. \begin{aligned} (K_\alpha + K_\beta) \left\{ \frac{\exp(K_\alpha^2/2)}{l_0 + g_0} + \frac{\exp(K_\beta^2/2)}{l_1 + g_1} \right\} = \frac{1}{2c\sqrt{2\pi}} \\ \alpha(l_0 + g_0) - \beta(l_1 + g_1) - (g_0 - g_1) = 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

を聯立させて解く。Minimax 解は存在する。

實際には、假說 H は無數に考えられるが、これに對して全く同様に $e(H), l(H)$ 及び $g(H)$ と検査費用を

(cn) とすると、損失は、

$$L = \int_H L(H) dF(H) + (cn) \dots\dots\dots(11)$$

$$L(H) = [l(H) + g(H)]\varepsilon(H) - g(H) \dots\dots\dots(12)$$

この場合の Minimax 解は

$$dF(H) = 1 \dots\dots\dots(13)$$

即ち $L(H)$ について考えればよく、これを Min にする検定方式 $\varepsilon(H)$ を定める。 H のある区間における確率がわかっている場合は、積分の第一平均値定理により、その区間で、

$$\int L(H) dF(H) = L(H^*) \int dF(H) \dots\dots\dots(14)$$

なる H^* が存在するから、 H^* をその区間の最大値で代用すればよい。これは $F(H)$ が既知の場合も数値計算を行う上に有効な手法である。

(42) TiO_2 を含む溶融スラッグの 電気伝導度

茨城大學工学部金屬工学教室 森 一 美

I. 緒 言

TiO_2 を含む溶融スラッグは種々の點で興味ある性質を示すものである。例えば酸性スラッグの粘性は TiO_2 を加えると低下すること、 TiO_2 は非金屬介在物の除去作用に有利な影響を及ぼすこと、更に熔接棒の被覆剤には TiO_2 がかなり含まれていることなどが示されている。これらについては従来まとまつた明確なる説明が與えられていなかつた。 TiO_2 を含む溶融スラッグの特性を明らかにするにはどうしても TiO_2 の本性に迄立入つて行かなければならない。著者は既に本會で發表して來たように電気伝導度の測定から種々の酸化物の舉動をかなり本質的に説明出來たので、今回は TiO_2 を含む溶融スラッグの電気伝導度を測定し若干の考察を加えた。

更に我が國で行なわれている電気銑製造には、概ね TiO_2 を含む砂鐵を原料とする爲、この場合のスラッグには TiO_2 がかなり含まれている。電気銑製造に際しては、加熱方式から見てスラッグの電気伝導度の値は重要である。更に最近金屬チタン製造の原料として TiO_2 を含むスラッグが問題とされていることを併せ、二三實際の電気銑スラッグの電気伝導度を測定した。

II. TiO_2 を含む珪酸ソーダの電導度

著者は前に(森, 松下; 鐵と鋼, 38 (1952) No. 7, 11) 珪酸ソーダにスラッグを構成する種々の酸化物を添

加した場合の電気伝導度を測定し、その結果からこれらの成分のスラッグ中に於ける舉動即ち酸性、鹽基性ということ乃至は鹽基の強さなどが説明出來たことから、同様な趣旨のもとに、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/2$ であり、 TiO_2 を 2.5~20mol% を含む成分について電気伝導度を測定した。

試料は SiO_2 としては水晶を粉碎したもの、 Na_2O としては Na_2CO_3 を用いた。坩堝は SP アランダム坩堝を用い、爐はエレマ爐を用いた。混合粉末試料は初め約 1250°C に 3 時間位保つて Na_2CO_3 の分解を完了させ、後純鐵極を挿入した。測定中は鐵極の酸化を防ぐ爲に窒素ガスを流しておく。測温は Pt-Pt-Rh 熱電對に依つた。1000 サイクルの交流を電源とする交流ブリッジ法で電気抵抗を測定し、電極及び導線の抵抗を差引き、別に 0.1NKCl の溶液に依つて求めた容器恒數の値から比電導度を算出した。測定した温度範圍は $1200^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ である。

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ の比を $1/2$ に一定にし、 TiO_2 を加えて行くと、電導度は少し増加するが、餘り大きな變化は示さない。前に發表したように、 SiO_2 、 Al_2O_3 などは珪酸ソーダの電気伝導度を減少させ、鹽基性成分は増加させるのであつた。 TiO_2 を加えた場合に餘り大きな變化を示さないのはどのように説明出來るであろうか。 Ti^{4+} はイオン半径は 0.64\AA (Goldschmidt に依る) であり、 Si^{4+} (0.39\AA)、 Al^{3+} (0.57\AA) より大きいが Ca^{++} (1.06\AA)、 Mn^{++} (0.91\AA)、 Fe^{++} (0.83\AA)、 Mg^{++} (0.78\AA) などよりは小さい。従つて Ti^{4+} はスラッグ中に於いては Si^{4+} のように O^{--} と強固に結合するのではなく、或る程度遊離の Ti^{4+} として存在し、これが電導に與かつて行く。そのため TiO_2 を加えて行つた場合、電導に主要な役割をする Na^+ の數の減少の効果を或る程度補うような舉動を示す。従つて SiO_2 、 Al_2O_3 などと異なつて電気伝導度は餘り變化しないのである。この點 TiO_2 は Bockris 等の述べているように (Trans. Farad. Soc., 48 (1952) 75)、 SiO_2 、 Al_2O_3 と同じ所謂 “network-former” であると考えべきものではない。實際に TiO_2 が酸性スラッグに加えられた場合の粘性低下作用は遊離の Ti^{4+} の存在を認めて初めて説明出來るものである。

III. $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ 系の電導度

鐵坩堝中で試料を溶解し、これに徑 6mm の純鐵極を挿入して電気抵抗を求めた。爐はタンマン爐を用い、測温は光高温計に依つた。一例として TiO_2 42% の場合の測定結果を第 1 表に示した。この場合極の挿入深さ