

する。すなわち、Fig. 6 に示すごとく、加熱時間を 3 h に延長した場合は、出鋼後の水素増加量がかなり減少する。この結果に基づき、取鍋加熱時間を 3 h に規正することとした。

(3) その他

新鍋については、薪、木炭による乾燥後、重油により約 8 h 断続加熱を行って充分乾燥するように努めている

Fuel	Drying time	max temperature of ladle lining	n
○ Town gas	1h 30 min	300 °C	17
● Heavy oil	1h	500 ~ 700 °C	68
×	2h plus 1h		12

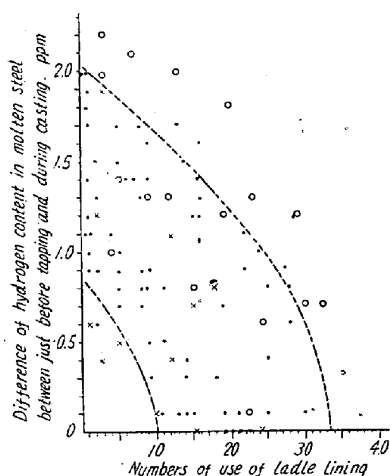


Fig. 6. Relation between numbers of use of ladle lining and increase of hydrogen content in molten steel after tapping.

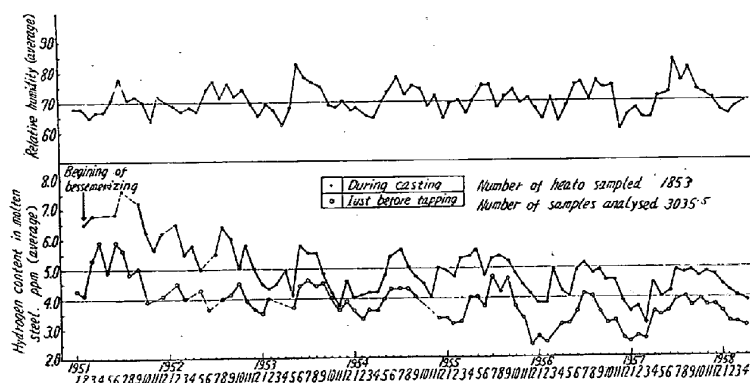


Fig. 7. Trends of hydrogen content in molten steel (average)

Table 1 Effect of operation control on hydrogen content in molten steel.

	Hydrogen content ppm just before tapping (Average)		Hydrogen content ppm during casting (Average)	
	Max. value (Month)	Min. value (Month)	Max. value (Month)	Min. value (Month)
1 9 5 1	5.9 (Apr. Jun.)	3.9 (Oct.)	7.6 (Jul.)	5.6 (Nov.)
Jan. 1957 ~ Apr. 1958	4.0 (Aug.)	2.5 (Jan.)	4.9 (Jul. Sept.)	3.1 (Mar.)
Decrease of hydrogen content (%)	32	36	36	45

が、Fig. 6 に示すごとく、なお、使用回数の影響をなくすることはできない。また、ストッパー、ノズルについては、電熱式乾燥炉、ならびに電熱器によつて、それぞれ充分乾燥を行うこととしている。

III. 成 果

以上述べた 7 年間に渉る溶鋼の水素量低減を目的とする作業管理の成果を Table 1 ならびに Fig. 7 に示す。図に明かなごとく、現在においても、なお、大気湿度の影響により溶鋼の水素量が季節的変動を示しているが、その程度は非常に軽減された、なお、湿度は、当所に近い大阪気象台の測定値を採用した。

IV. 結 言

当所では、塩基性電弧炉における溶鋼中の水素量の低減のために、酸素の使用を契機として、過去 7 年間に渉つて一連の作業管理を逐次実施した。その結果、管理実施前に較べて、溶鋼中の水素量は出鋼前、鑄込時共に約 30% の減少を示し、かつ、大気湿度の影響を非常に緩和することができた。しかしながら、溶鋼の水素量の季節的変動は現在においてもなお明瞭で、これの対策は今後の研究に俟たねばならない。

(59) 鉄鋼中の C, Si, Mn, P, S, Cu, Ni, Cr, Al, Sn, As の作業分析管理方法とその許容差の決定について

The Control and Allowable Errors of Routine Operations of Analyses of C, Si, Mn, P, S, Cu, Ni, Cr, Al, Sn, and As in Iron and Steel

O. Kamimori, et alii.

八幡製鉄所技術研究所

理博 池上 卓穂・工博○神森 大彦

I. 緒 言

分析作業はほとんど一人一人が個人で行う上、

分析結果は分析技術の上手下手や環境のよい悪いにかかわらず単なる数字として表わされるために、作業が誤りなく行われているかどうかを判定することはなかなか難しい。また、分析には分析法自身の避けられない誤差があり、これは普通繰返し精度として報告されているが、分析依頼者が本当に知りたいのは分析値がどの桁まで信頼できるかということ、これには分析法の精度だけでなく、試料の偏析、分析者の個人誤差、分析室の環境等を含めた総合的な分析室としての誤差を知る必要がある。このような観点から当所ではチェックシステムの一つとして、分析者には受付分析試料と同時にそれと同一鋼種の標準試料および監督者には分析値がわかっているが、分析者にはそれがわからない未知試料を1個ずつ分析作業の1ロットごとに手渡して分析させ、標準試料と未知試料の二つの分析値がともに標準値とJ I S鉄鋼化学分析法の許容差範囲内で一致した場合にかぎり受付分析試料の分析値を採用することにして、このようにすれば未知試料の分析は受付分析値をある程度保証するので分析作業の管理に役立つばかりでなく、その分析値を集めると分析方法、分析者の個人誤差、試料の偏析などをすべて含めた当所の受付分析の信頼性を量的に示す許容差を算出することができる。このように実際作業に即した許容差をもとめた例は見当たらないので、約3年間の未知試料の分析値を用いて許容差の計算を行った結果を報告する。

II. 実 験 結 果

(1) 未知試料の流し方——分析値の蒐集

まず未知試料を作るには受付分析を終了した試料のうちから残りが相当量あつて、切削屑の形状が似ていて、分析値にあまり差のない3~6種の試料をえらび、各成分別各分析法別に1種の試料につき10個程度を秤量して薬包紙に一つづつ包んでおく。監督者は上記3~6種の試料から無作意に1個をとつて分析者に渡し、分析が終れば分析者は受付試料分析値の末尾に標準試料と未知試料の分析値を併記して報告する。監督者は未知試料がさきに受付分析試料であつたときの分析値(仮標準値)と比較し、J I S許容差範囲内で一致しているときは、その回の受付分析試料分析値は採用し、外れておればその回の受付分析は全部やり直させる。

(2) 未知試料分析値の集計——許容差の算出

未知試料分析値を用いて許容差を算出するためまず各成分別各分析法別に分析値一覧表を作成した。この表の試料別(分析者別は考慮せず)の分析値の平均値を計算し、各分析値の偏差をもとめその偏差を平均偏差で除し

た値が4以上の分析値は計器のよみ違い、計算の間違いなどによるものとして棄却した。つぎに、この棄却検定を済ませた分析値のみを集め、各試料別に分析値の平均値 \bar{x} をもとめ、これを用いて各試料別の標準偏差 S ($=\sqrt{(x-x_i)^2/(N-1)}$)をもとめ、 \bar{x} と S との関係式を最小自乗法を用いて計算した。分析誤差は普通正規分布するとみなされるので、信頼度80%で真の値が分析値と一致する範囲をもとめる係数1.282を \bar{x} - S 関係式に乗じて許容差とした。約3カ年間に未知試料数で約10種以上、分析回数で約100回以上の分析値が集つた鋼中C, Si, Mn, P, S, Cu, Ni, Cr, Al, Asの11成分14分析法について許容差を計算した結果はTable 1のとおりである。

III. 考 察

(1) 分析作業の管理方法について

分析者はまず標準試料で自信をつけ、未知試料によつて管理されているので常に慎重に分析を行うようになり、分析技術の上達も早くなつた。また監督者としては分析値に対しある程度の数量的な保証ができるようになり、さらに分析者の技術の熟練度や習性をはつきりつかむことができるようになった。分析依頼者は報告をうけた分析値がどの程度信頼できるのか許容差によつて計算できるようになつた。

(2) 未知試料分析値について

未知試料の使用は分析作業の管理に重点をおいたため、受付分析に多く現われる成分範囲の未知試料を使うことが多く、したがつて許容差の決定の面からみると特に成分の高いところや低いところの分析値の数が少く許容差の計算に誤差をとまうおそれがあるので、引続き広範囲の分析値を集めてさらに正確な許容差をきめる予定である。

(3) J I S許容差との比較について

前表の許容差をJ I S鉄鋼化学分析の許容差と比較すると、成分含有量が少いときはJ I S許容差の方が一般に高く、許容差の式の常数項が高くなつている。これは、J I S許容差をきめるのに用いた日本鉄鋼標準試料では、あまり微量不純物の定量が行われなかつたためと思われる。したがつて最近のように微量不純物の定量が盛んに行われる場合には新にもとめた許容差によつて微量不純物分析にともなう誤差を計算するのがよいと考える。

なお、前表に示した他に鋼中微量炭素(中和滴定法、凝縮気化法)、硫黄(高周波燃焼法)、ニッケル(ニッケルジメチルグリオキシム分離EDTA滴定法)、クロ

Table 1

Name	Methods	Nos. of Analyst	Nos. of Sample	Nos. of Analysis	Content (%)	Allowable errors.
C	JIS Combustion method	5	23	217	0.14 ~ 0.80	$\pm [0.002 + (0.042 \times C \%)]$
Si	JIS Galvometric method	6	26	216	0.01 ~ 4.73	$\pm [0.008 + (0.010 \times Si \%)]$
	JIS Photometric method	4	12	102	0.005 ~ 0.23	$\pm [0.002 + (0.044 \times Si \%)]$
Mn	JIS Bi Volumetric method	2	17	138	0.28 ~ 1.34	$\pm [0.006 + (0.020 \times Mn \%)]$
	JIS Photometric method	5	20	327	0.05 ~ 0.96	$\pm [0.002 + (0.032 \times Mn \%)]$
P	JIS Volumetric method	5	46	393	0.009 ~ 0.150	$\pm [0.001 + (0.080 \times P \%)]$
S	JIS Combustion method	4	24	253	0.012 ~ 0.031	$\pm [0.003 + (0.010 \times S \%)]$
Cu	JIS Volumetric method	2	25	207	0.065 ~ 0.389	$\pm [0.002 + (0.035 \times Cu \%)]$
	JIS Photometric method	4	8	59	0.045 ~ 0.336	$\pm [0.001 + (0.032 \times Cu \%)]$
Ni	JIS Photometric method	4	18	114	0.022 ~ 0.091	$\pm [0.001 + (0.090 \times Ni \%)]$
Cr	JIS Photometric method	3	16	133	0.010 ~ 0.053	$\pm [0.001 + (0.10 \times Cr \%)]$
Al	JIS Photometric method	3	29	250	0.002 ~ 0.053	$\pm [0.001 + (0.10 \times Al \%)]$
Sn	JIS Volumetric method	3	9	84	0.014 ~ 0.096	$\pm [0.001 + (0.054 \times Sn \%)]$
As	JIS Volumetric method	3	10	95	0.023 ~ 0.117	$\pm [0.001 + (0.040 \times As \%)]$

ム (容量法), チタン (リン酸チタン分離過酸化水素吸光光度法), バナジウム (容量法, ジフェニルアミン吸光光度法), モリブデン (硫シアン化モリブデン吸光光度法), コバルト (ニトロソ R 塩吸光光度法), タングステン (容量法, 硫シアン化タングステン吸光光度法) ならびにスラッグの各成分定量法についても目下未知試料分析を続行中であるので分析回数が 100 回を超えたら許容差を計算する予定である。

るいは酸分解を行わずに直接水蒸気蒸溜してもとめるかの方法が一般に行われている。しかし窒化ケイ素が生成している場合、これが酸またはアルカリに完全に溶けないため、これによつて定量することは困難とされている。筆者等は、鋼中における N と Si の平衡を研究中であるがこの目的のためには窒化ケイ素の分析を必要とする。そこでいろいろ試みたが、Beeghly 残渣を直接 NaOH で溶融する方法が良好な再現性を得たので報告する。

II. 分 析 法

これは成田貴一²⁾の原案にもとづいたものである。

試料に臭素および錯酸メチルを加え、約 70°C で溶媒を還流しながら分解し、グーテルツボで石綿を用い吸引口過し、錯酸メチルで十分洗い、残渣を約 105°C の空気浴で乾燥する。ここまでは Beeghly¹⁾の AlN 分析法と同じである。これを Fig. 1. に示した装置の鉄製ルツボに約 4g の粒状 NaOH とともに入れる。この時あらかじめ 3g 位の NaOH をルツボの底に敷き、その上に残渣を石綿とともに移し、上から残りの NaOH で覆うとよい。2 回目からは、ルツボの底に NaOH が残っているので、その上に残渣を入れこれを新しい NaOH で覆う。このルツボを図の鉄製円筒に入れて、ガラスキャップをかぶせ A ガスを流して器内の空気をほぼ

(60) 窒化ケイ素型窒素の分析方法

(鋼中の窒化ケイ素に関する研究— I)

Determination of Nitrogen in the Form of Silicon Nitride

(Study on silicon nitride in steel— I)

H. Miura, et alii.

京都大学工学部

工博 沢村 宏・工博 盛 利 貞

工 藤田清比古・工修〇三浦 春松

I. 緒 言

鋼中の化合物型窒素の定量は、H. F. Beeghly¹⁾の方法によるエステル-ハロゲン残渣を酸に溶解するか、あ