

鉄鋼標準試料委員会ニュース

I 最近入庫試料

新製品 高純度鉄1種 JSS 001-1 ¥ 13000(150g)

分析解析値一覧

元素	標準値 (%)	平均値 (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{x}}$	CV
001-1 C	0.0048	0.00476	0.00012	0.00028	5.9
Si	0.0040	0.00402	0.00014	0.00035	8.6
Mn	0.0091	0.00914	0.00014	0.00031	3.4
P	0.0012	0.00119	0.00004	0.00021	17.5
S	—	0.00021	0.00000	0.00010	50
Ni	0.0017	0.00167	0.00007	0.00015	8.6
Cr	0.0008	0.00083	0.00004	0.00005	6.2
Cu	0.0011	0.00109	0.00005	0.00005	4.5
Al	0.0086	0.00865	0.00002	0.00005	6.2
N	0.0017	0.00174	0.00008	0.00012	7.2
Co	0.0030	0.00304	0.00006	0.00013	4.1

II 技術解析

硫黄定量専用鋼について

1. はじめに

日本鉄鋼標準試料の硫黄定量専用鋼は、昭和 54 年以前は、JSS 240~243 の 4 品種だけであつたが、高級鋼種製造に対処し微量含有域の標準試料として JSS 244 (15~17 ppm S) を、また装置校正用比較的高含有域標準試料として JSS 245 (0.060% S) を追加した。現在硫黄定量専用鋼の品種構成は表 I のようになつている。

表 I 硫黄定量専用鋼の品種構成

JSS No.	硫黄含有率表示値 (%)	素材提供会社	摘要
240-8	0.0060	川崎製鉄	
241-6	0.019	川崎製鉄	
242-8	0.031	川崎製鉄	
243-1	0.256	住友金属	品切—今年末までに更新予定
244-2	0.0015	川崎製鉄	
245-1	0.060	神戸製鋼	

2. 微量域含有率標準試料—JSS 244-2 について

この標準試料は、昭和 55 年に川崎製鉄(株)技術研究所において、表 2 に示すような化学組成を持つ鋼塊を溶製し、90 mm 角に鍛造後 Top 部及び Bottom 部を切断除去し、残つた鋼片について C, Si, Mn, P 及び S について偏析試験を行い、偏析部位 (中心部 30×30 mm) を捨てて採取したチップ試料である。

表 2 JSS 244-2 素材の化学成分 (%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.11	0.099	0.10	0.002	0.0015	0.002	<0.001

表 2 中の硫黄含有率表示値 (0.0015%) は、10 分析所で還元蒸留メチレン青吸光度法 (JIS G 1215-1982) を用いて分析した結果を統計処理し、技術的判断を下して決めた値である—標準偏差: 室内 (σ_w) = 0.00004%, 空間 ($\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_w^2/2} = 0.00010\%$).

3. 比較的高含有域標準試料—JSS 245-1 について

この標準試料は、昭和 55 年に(株)神戸製鋼所において転炉で溶製した商用鋼 (S10CS1) (85 t) —化学組成は表 3 に示す—を造塊 (7 t) し、分塊圧延して製造したピ

レット (110 mm 角) を更に 85 mm 角に鍛造した後、偏析試験を行い、偏析部位 (中心部 25×25 mm) を捨てて採取したチップ試料である。

表 3 JSS 245-1 素材の化学成分 (%)

C	Si	Mn	P	S
0.11	0.27	0.79	0.020	0.060

この試料の硫黄含有率表示値 (0.060%) は、10 分析所で MIBK 鉄除去硫酸バリウム重量法 (JSS G 1215-1982) を用いて分析した結果を統計処理し、技術的判断を下して決めた値である—標準偏差: 室内 (σ_w) = 0.0007%, 空間 ($\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_w^2/2} = 0.0014\%$).

4. 硫黄定量専用鋼標準試料の表示値の決定方法

一般に世界における主要な鉄鋼標準試料中の硫黄含有率を同一条件で定量すると図 1 のような結果が得られることが報告¹⁾され、各国の硫黄含有率表示値に固有の偏りがあることが知られている。我が国としては、この問題点を解決するため(社)日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会内に硫黄定量法検討小委員会を設置している。なお我が国における鉄鋼中の硫黄定量方法の変遷状況については別報²⁾を参照されたい。

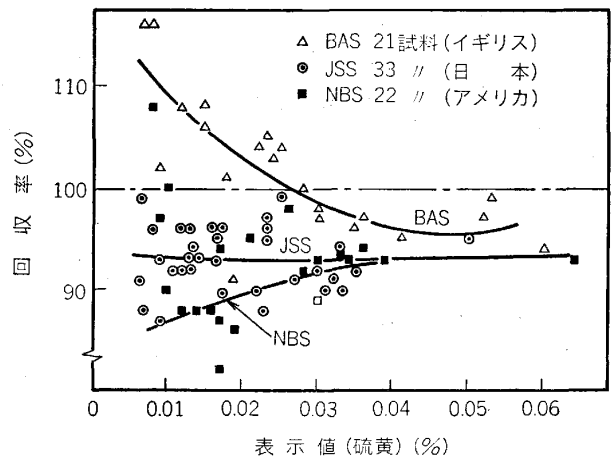


図 1 各国標準試料の硫黄表示値と回収率の関係

この小委員会の成果は、JIS G 1215-1982 (鉄及び鋼中の硫黄定量方法) (案)³⁾ を作成したことにあつたが、その主旨は次のとおりである。

(1) 硫黄定量方法の基準法は、硫酸バリウム重量法と還元蒸留・メチレン青吸光度法である。

(2) 燃焼法は、日常作業分析的な補助的方法である。

以上の主旨に基づいて(社)日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会としては、JSS 中の硫黄含有率表示値は可能な限り基準的な方法を採用した値にすべきであるとして、前述の JIS 原案を提案した直後 (1979 年) から準備段階に入つた。しかし当委員会としても JSS を更新することに基準的な方法を採用した定量値を各分析実験室に要求するのは困難であるので、上述の基準法だけを適用し共同実験して硫黄含有率を求めた表 4 に示す硫黄定量用

表 4 硫黄定量用基準試料

基準試料番号	硫黄含有率基準値(%)
JSS S-20	0.0015
JSS S-21	0.0058
JSS S-22	0.0213
JSS S-23	0.0293
JSS S-24	0.0600

基準試料を定めて委員会事務局に保管し、必要の都度共同分析実験室に無償配布し、燃焼法によって定量値を求める場合の一次標準としている。すなわち現時点では、JSS 244-2(0.0015%S) 及び JSS 245-1(0.060%S) だけは、硫黄含有率表示値について一次標準であるが、他の値は上記基準試料を適用した二次標準となつている。

5. JIS 改定前後における硫黄定量値の比較

1982 年版の JIS が発行される前後における JSS の硫黄含有率表示値にどのような差があるかを前記の硫黄定量法検討小委員会で調査した結果は次のとおりであった。

- (1) 硫黄含有率が 0.01% 未満の場合

$$S_{\text{new}} = 1.08 \cdot S_{\text{old}} - 0.0018$$

- (2) 硫黄含有率が 0.01% 以上の場合

$$S_{\text{new}} = 1.03 \cdot S_{\text{old}} - 0.0015$$

ここで

S_{new} : 1982 年版の JIS 法を適用して定量される硫黄含有率(%), 換言すれば前記の硫黄定量用基準試料を用いて決められる JSS の硫黄含有率表示値(%)—JSS 分析成績表 List No.467 以降の標準試料

S_{old} : 1969 年版の JIS 法を適用して定量される硫黄含有率(%), 換言すれば JSS 分析成績表 List No. 466 以前の標準試料に記載されている硫黄含有率表示値(%)

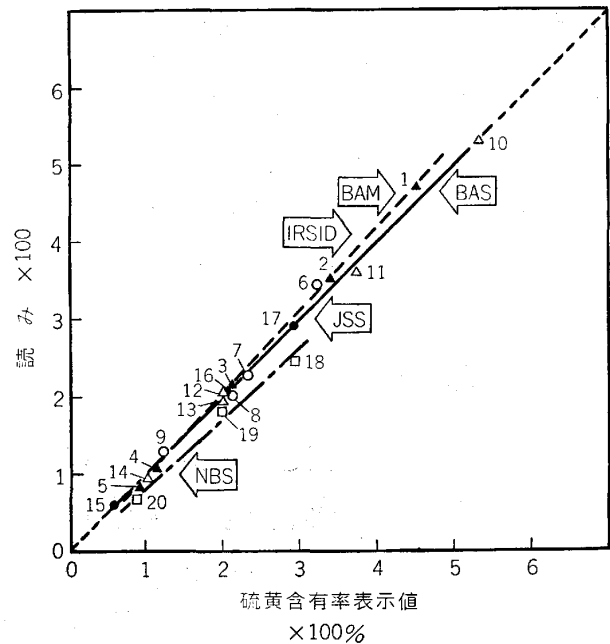
このことは、JIS 改定以前の硫黄定量方法は、硫黄含有率 0.005~0.033% において +0.001%, 0.005% 未満において +0.002% の偏りをもっていることを意味している。これらの偏りは、鉄鋼中に通常含有されている硫黄含有域 (0.01~0.03%) では誤差の範囲内であるが、硫黄含有率が 0.01% 未満の含有域では無視できない誤差となる。このような問題が生じたのは、基準法としての重量法の分析条件設定上の問題だけではなく、微量含有域での分析精度が良い基準的定量方法の規定がなされてなかつたことによるものであると考えられる。この意味でも 1982 年版に規定されている還元蒸留・メチレン青吸光度法が高く評価される方法である。

注…JSS の硫黄含有率表示値は、分析成績表 List No. 467 以降のものだけが、JIS G 1215-1982 に準拠して求められた値である。

6. JSS 硫黄含有率表示値の国際的な位置づけ

世界主要国間に偏りのある鉄鋼標準試料の硫黄含有率表示値を是正するために自主的に設置された前記の小委員会での成果が、JIS の改定 (G1215-1982 年版) である。すなわち

- (1) 硫酸バリウム重量法の BaSO_4 沈澱条件の変更—炭素鋼に適用する MIBK による鉄除去法及び鉄鋼全般に適用する活性アルミナ分離法 (ISO 4934-1980)



1 BAM st 7	8 IRSID 104-1	15 JSS S-21 (基準試料)
2 // st 4	9 // 101-1	16 // S-22 (//)
3 // st 5	10 BCS 432	17 // S-23 (//)
4 // CrMoMn 1	11 // 435	18 NBS 364
5 // st 6	12 // 333	19 // 291
6 IRSID 013-1	13 // 340	20 // 363
7 // 006-1	14 // 434	

図 2 燃焼赤外線吸収法による鉄鋼中 S 分析用検量線の各国標準試料別比較

- (2) 微量域に適用する還元蒸留・メチレン青吸光度法の新設

- (3) 燃焼法に赤外線吸収法の追加

よつて JSS の硫黄含有率表示値が国際的にどのような位置づけになるかを検討した結果が図 2 のとおりである。

この結果 JSS は BAS (イギリス), BAM (ドイツ) 及び IRSID (フランス) などヨーロッパ系標準試料との整合がとれたことを物語っている。なお BAM 及び IRSID と 0.03% 以上において差があるがこの実験に使用した BAM 及び IRSID の試料の製造年が古かつたことに起因していることがあるかも知れない—BAS 及び NBS (アメリカ) の試料は最近購入したものを使用した。また NBS との差については、オランダの PRONK ら⁴⁾ も指摘していることで NBS の鋼試料について +0.0023% の偏りがあるとしていることに一致している。

国際的標準化活動としては、燃焼赤外線吸収法が ISO /TC17/SC1 (国際標準化機構—鋼・化学分析) で審議中であるので、既に制定されている重量法 (ISO 4934-1980) と整合した実用的な定量方法が近く実現し、世界的に偏りのない硫黄含有率表示値が設定されるものと考えられる。

7. おわりに

鉄鋼中の硫黄定量方法は、その基準的な方法とし重量法や吸光度法が JIS に規定されているが、それらの方法は日常作業分析には不適であるので一般的には簡便な燃焼法が利用される。しかし燃焼法には装置校正のため

に鉄鋼標準試料が必須である。その意味でも基準的な定量方法で求められた硫黄含有率表示値を持つ再現性のよい標準試料が要求され、JSS 硫黄定量専用鋼の6品種はその要求にマッチした標準試料といえることができる。

文 献

1) 針間矢宣一ほか：日本鉄鋼標準試料の歩み

(1977), p. 64 [日本鉄鋼協会]

2) 大槻 孝：鉄と鋼, 67 (1981) 7, p. 867

3) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会編：日本鉄鋼業における分析技術(1982), p. 212 [日本鉄鋼協会]

4) H. F. PRONK: MG/D/Conf. Proc./518/71

新刊紹介

ISO 6303 に準拠したクリープ破断データ 外挿法の手引 (第1版)

日本鉄鋼協会・高温強度研究委員会

クリープ強度外挿法分科会・ワーキンググループ編

クリープ強度外挿法分科会においては、昭和56年度より約2年間にわたり、クリープ破断データの外挿法を中心とする内外の進歩につき調査・研究を進めてまいりました。近年、コンピュータを用いて高温強度データが統計的に取扱うことが一般的になりつつありますが、クリープ破断データの外挿法についてはいまだにマニュアル(目視)によるデータプロットに基づいた外挿が多いようです。本書はISOにおいて標準的に推奨しているクリープ破断データ整理法を基礎とし、わが国におけるクリープ破断データの外挿法の現状を加味し、いくつかの実例と共に解説したものであります。特に計算機を使用するためのプログラミングについては元のTTP(時間・温度パラメータ)法モデル式からの具体的な回帰分析手順の流れ図と共に掲載しております。また、原始データと主破断曲線の式(最適化パラメータ定数、回帰係数)も表示してありますので、計算プログラムのチェックも容易です。

以上のように、今般6月に出版のはこびとなりました本書はコンピュータによるクリープ破断データ解析法の手引として高温強度評価に興味をお持ちの各位にとり非常に有用かと存じます。是非ご購入の上座右の一冊として活用下さるようご案内申し上げます。なお、在庫が僅少ですからお申込お早めをお願いします。

記

1. 内容 1. はじめに 2. 適用上の注意 3. 解析手順 (3.1, クリープ破断原始データ 3.2, 等温クリープ破断曲線と予備解析 3.3, SEEとRMS 3.4, TTPと簡易TTP法 3.5, 最適化TTP法 3.6 報告書), 4. 解析例 (4.1, 炭素鋼 4.2, 2¼ Cr-1Mo鋼 4.3, 304Hステンレス鋼) 5. 特に留意すべき事項 (5.1, 外挿法の限界 5.2, マルチヒートデータの取扱), 6 あとがき, 参考文献: 付録 ISO 6303 付録クリープ破断データの解析に用いられる外挿法
2. 価 格 会費 2,000円 非会員 3,000円 (送料別)
3. 申込方法 書名, 部数, 送付先を明記のうえ現金書留にてお申し込み下さい。
4. 申 込 先 〒100 千代田区大手町 1-9-4 経団連会館3階
日本鉄鋼協会 庶務課 [電話 (03) 279-6021]