

に常に 25 ml となるようになってい。つぎに他のボタンを操作して吸収管内に 300 ml/mn で O<sub>2</sub> を導入する。これまでポンプで引いていた O<sub>2</sub> は空気中に逃散させてある。また、燃焼炉に送入している O<sub>2</sub> のうち過剰の部分は前述し排出口より排出される。このような状態において測定のスィッチを入れ指示計の零点調整を行なう。

つぎに試料をはかり取ったボートを燃焼管に入れ、引続き 500 ml/mn で O<sub>2</sub> を送入する。試料が燃焼し始めると O<sub>2</sub> 量は 500 ml/mn でも不足し、排出口から空気が逆に流入して来る。このため O<sub>2</sub> が希釈されて試料燃焼速度がやや緩慢となり時間的には不利となるが、従来法のような爆発的燃焼が抑制され燃焼管の損傷が少なくなる効果があり、それに伴う種々な困難が除去できる。燃焼が不完全になるということもない。燃焼ガスはガス溜で CO<sub>2</sub> 濃度を調節したのち吸収管に導入される。

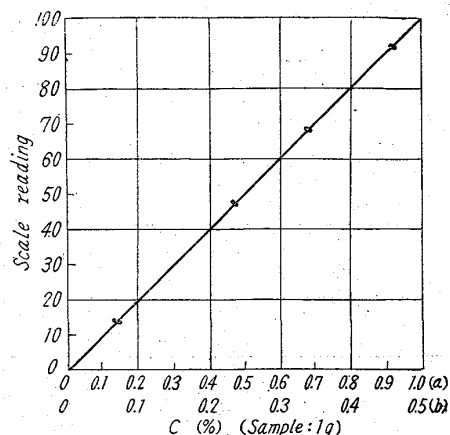
CO<sub>2</sub> が吸収液に吸収され始めると記録計の指針が作動し記録される。CO<sub>2</sub> のすべてが吸収され終ると指針が停止するから、この停止した点の目盛を読みあらかじめ作製してある検量線から炭素量を知る。

測定スィッチを切つたのち、ボタンを操作して CO<sub>2</sub> を吸収した吸収液を流出させ、新たに吸収液を入れ換え(これは 2 回行なう)、O<sub>2</sub> を導入し、零点調整を行ない、つぎの定量を実施する。

分析所要時間は試料を挿入してから、記録計の指針が停止するまで 3~4 mn かかる。また、吸収液の取換、零点の調整等に 2~3 mn を要する。したがって 1 試料の分析に 5~7 mn を要する。しかし、正味の分析時間は 3~4 mn であるから、炉前分析のような間歇的な作業の場合は従来の迅速分析法より、約 2 倍の迅速性をもつていて、カントバックなど物理的な方法よりも有利である。

V. 定量範囲および精度

本法は前述のごとく微量から高含量まで広範囲の炭素を精度よく定量できるのが特長であるが、本装置では一応試料採取量 1 g とした場合 0.05~1% の範囲の炭素の定量を対象として設計してある。すなわち吸収液 (NaOH 溶液) の濃度を 0.1 N とし、感度は 2 段切換えとし、No. 1 では 0.10~1.00%, No. 2 では 0.05~0.50% の範囲の炭素が定量できる。



(a) Sensitivity No. 1 (b) Sensitivity No. 2  
Fig. 1. Calibration curve.

もちろん、吸収液の濃度を変えるか、或いは試料採取量を適当に加減することによつて簡単にこの範囲外の炭素量のものも定量可能であり、さらに感度調整を行なえば極く微量の炭素の定量も可能である。

参考までに数種の日本鉄鋼標準試料および N. B. S 試料を用いて作製した検量線を Fig. 1 に示す。

この検量線を用い、日を変え、分析者を変えて 0.1~0.9% の範囲のいろいろな鋼試料中の炭素を定量させた場合の精度 ( $\sigma_M$ ) は 0.0084% で、満足し得るものであった。

VI. 結 言

本装置は外国製品に比して、操作上若干不便な点もあるが、精度的には遜色がない、しかも、簡易にできているから価格も約 1/3 で、購入しやすく十分実用性があると思われる。

no. 621/0  
543.272.1:669.14

(110) N. R. C 真空溶融ガス分析装置による鋼中酸素分析値の誤差管理実験 1.529~531

神戸製鋼所高砂工場

長谷場泰造・理博 草道 英武  
岩見 敏夫・三浦 正淑

Error Control Experiment on Analysis of the Oxygen in Steel by Vacuum-Fusion Gas Analysis.

Taizo HASEBA, Dr. Hidetake KUSAMICHI, Toshio IWAMI and Masatoshi MIURA.

I. 緒 言

今日の製鋼工場においては酸素の添加によつて製鋼時間の短縮が可能となり、一方真空鑄造、コンセル溶解などの発達により酸素を含めた有害ガスの除去が容易となった。このように今日の製鋼作業では酸素の挙動が一つの重要な因子であることはいうまでもないが、酸素分析値を日常の製鋼作業のチェックポイントとして利用しようとするといろいろ困難な点がある。

すなわち第一に試料採取法であり、第二に分析操作を含めた分析装置の精度であり、第三に分析速度の問題である。

著者らはこの酸素分析値をあくまで統計的に日常製鋼作業のチェックに利用でき得よう一連の実験を行なつており今回はその一つである N. R. C 真空溶融ガス分析装置による鋼中酸素分析値の精度について報告する。

II. 実験結果の概要

1) 精度の定義

一般に破壊試験の場合の精度はサンプルのバラツキを含めた測定値のバラツキをもつて精度と定義している。本分析の場合も一般の慣習にしたがい、サンプルのバラツキを含めた測定値のバラツキをもつて分析の精度と定義する。すなわち現在の技術標準のもとで十分に管理された状態で作られたと考えられる 3 種の鋼を用い、作業標準で定められたと同じ分析法をもつて繰返し測定を行

なつたときのデータの精度をもつて測定精度と定義する。

### 2) 繰り返し精度

繰り返し精度を求めるには各測定値についてその繰り返しを群にとり R 管理図が管理状態にあることを確立した上で  $\sigma = \bar{R}/d_2$  (最大範囲の場合は  $D_4\bar{R}$ ) より求めることができる。本試験の結果  $\hat{\sigma} = 8.5$  ppm  $D_4\bar{R} = 31.3$  ppm と算定された。ただし標準試料として今回使用した  $A_1, A_2, A_3$  の酸素含有量の 95% の区間推定値はそれぞれつぎの通りであつた。

$$A_1: 79.9 > \mu > 64.7 \text{ (ppm)}$$

$$A_2: 98.9 > \mu > 83.7 \text{ (ppm)}$$

$$A_3: 99.9 > \mu > 84.4 \text{ (ppm)}$$

### 3) 再現精度

本研究では日々によるバラツキとサンプル間のバラツキの二つを測定誤差の主原因と考へ 2 元配置法で実験計画的に誤差の原因を調査し、その結果としてサンプル間には高度に有意な差があるが日間の差はみとめられないことが明らかとなつた。

$$\text{また分析測定}の繰り返し変動: \hat{\sigma}_E^2 = 79.8$$

$$\text{日間の分散: } \hat{\sigma}_B^2 = 15.3$$

であるから日間の変動を含めての再現精度は、

$$\hat{\sigma}_{\text{rpd}}^2 = \sigma_E^2 + \sigma_B^2 = 95.1 \text{ から}$$

$$\hat{\sigma}_{\text{rpd}} = 9.8 \text{ ppm}$$

と算定される。勿論この精度のうちには標準試料内の偏差が含まれている。

### 4) 製鋼作業にもとづく溶鋼中酸素含有量の変動

現在当社において定められた作業標準にもとづいて行なつた酸性平炉鋼(SF 50, SF 55, SF 60) についての出鋼前の N. R. C 真空溶融ガス分析装置により分析した結

果、酸素含有量は平均 98 ppm, 標準偏差  $\hat{\sigma} = 19$  ppm であつた。いま製鋼作業にもとづく溶鋼中酸素含有量および製鋼工場におけるサンプリングの変動を  $\sigma^2_{\text{melt}}$  とすると。

$$\sigma^2 = \sigma^2_{\text{melt}} + \sigma^2_{\text{rpd}}$$

$$\therefore \sigma^2_{\text{melt}} \geq (19)^2 - 95 \geq 266$$

$$\sigma_{\text{melt}} \geq 16.3 \text{ ppm}$$

すなわち製鋼工場のサンプリング、バラツキを含めた製鋼作業にもとづく溶鋼中酸素含有量の標準偏差に対して N. R. C 分析装置の誤差は、

$$(19.0 - 16.3) / 16.3 \times 100 = 16(\%)$$

すなわち 16% 以下で現状においては充分利用できる。

## III. 実験内容の説明と統計的解析

### 1) 酸素分析用標準試料の採取方法

3種の鋼塊(SF 45, SF 55, CrMoV 鋼)をブルームに鍛錬後、端部から試料を切り出して標準した。すなわちこの標準試料から酸素分析用試料(7mm 角)を作りアトランダムに分析に供した。Table 1 に標準試料の化学成分および機械的性質を示す。

### 2) 実験結果とその統計的解析

N. R. C 真空溶融ガス分析により 3 鋼種(SF 45, SF 55, CrMoV 鋼)について実験計画に則つて分析装置の誤差管理実験を行なつた。その結果を Table 2 分散分析結果を Table 3 に示す。

また  $V_{A \times B}$  は  $V_E$  よりも小であるから  $V_{A \times B}, V_E$  をプールすると Table 4 となる。

以上の結果試料間には差があるが日間で差はあるとはいえない。ここで日間の分散を推定すると、

$$\hat{\sigma}_B^2 = (171.4 - 79.8) / 6 = 15.27$$

$$\therefore \hat{\sigma}_B = 3.9 \text{ ppm}$$

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of the standard samples.

	Chemical composition (%)										Mechanical properties				
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Yield point (kg/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Reduction (%)	Fracture
A <sub>1</sub> (SF 45)	0.23	0.35	0.79	0.021	0.014	0.10	0.05	0.09			29.2	52.0	33	57	F
A <sub>2</sub> (SF 55)	0.35	0.23	0.62	0.023	0.017	0.09	0.08	0.07			31.2	53.6	30	53	F
A <sub>3</sub> (CrMoV)	0.47	0.33	0.81	0.020	0.017	0.05	0.06	0.98	0.138	0.36	65.6	83.2	22	56	Cup

Table 2. Result of gas analysis for the oxygen in the standard samples. (Unit : ppm)

	B <sub>1</sub> 1 st day		B <sub>2</sub> 2 nd day		B <sub>3</sub> 3 rd day		B <sub>4</sub> 4 th day		B <sub>5</sub> 5 th day	
	A <sub>1</sub> (SF 45)	72	64	65	78	71	80	73	77	72
A <sub>2</sub> (SF 55)	93	74	94	67	115	85	98	80	98	109
A <sub>3</sub> (CrMoV)	90	91	84	83	98	92	98	95	96	93

Table 3. Analysis of variance table.

Factor	S. S	d. f.	m. s.	E (V)	F <sub>0</sub>
A	2498.9	2	1249.3	$\sigma^2_E + 2\sigma^2_{A \times B} + 10\sigma^2_A$	
B	685.5	4	171.4	$\sigma^2_E + 2\sigma^2_{A \times B} + 6\sigma^2_B$	
Residual error	423.7	8	52.9	$\sigma^2_E + 2\sigma_{A \times B}$	
Total	1411.0	15	94.1	$\sigma^2_E$	
	5018.8	29			

Table 4. Analysis of variance table.

Factor	S. S	d. f	m. e	E (v)	Fo	F (0.01)	F (0.05)
A	2498.6	2	1249.3	$\sigma^2_E + 10\sigma^2_A$	15.6*	5.66	3.42
B	68.6	4	171.4	$\sigma^2_E + 6\sigma^2_B$	2.15	4.26	2.80
Error	1834.7	23	79.8	$\sigma^2_E$			
Total							

\* Significant at 0.01 level.

$\sigma_E = \sqrt{79.8} = 8.9$  で  $\bar{R}$  より求めた  $\hat{\sigma}_E = 8.5$  と大差がない。

IV. 結 言

現段階において鋼中の酸素含有量を管理するにあたって N. R. C 真空溶融ガス分析装置の精度管理は今回の標準試料でも十分に管理ができる。しかし将来試料採取法が改良され、そのバラツキが少なくなつた場合標準試料の選定には十分考慮する必要がある。

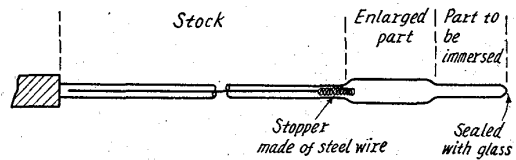


Fig. 1. Shape of the oxygenmeter-head made of opaque quartz-glass.

先端のガラスが溶解し溶鋼がヘッド内に侵入し、拡大部分で飛散しながらガスを放出する。そこでこの溶鋼の飛散程度を変化させ、その影響をみるため拡大部分の径を変えて試験を行なつた。この結果を Table 1 に示す。(同一溶鋼に対し2台の溶鋼酸素計で同時に測定した)、既報の通り、10mm φ の場合は吸上重量にかなりの差があつても単位重量当りに換算するとすぐれた再現性を

(111) 試作溶鋼酸素計の測定におよぼす 2, 3 の因子の影響

日本鋼管技術研究所 P.531 ~ 533

○中村 正十・土田 正治

Influence of Some Factors on Measurement with an Oxygenmeter Trially Manufactured.

Masato NAKAMURA and Shoji TSUCHIDA.

I. 緒 言

前回および前々回の講演大会で溶鋼酸素計の試作の概要と製鋼作業に利用した例をのべた。溶鋼酸素計はその原理を溶鋼中の酸素と炭素の反応におきその発生量から溶鋼中の酸素を求めるものである。溶鋼の条件および測定方法などに注意を払わなければならない。今回は溶鋼中は溶存する窒素および水素のガス、測定時の炭素量溶鋼温度および測定用の石英ヘッドの形状の影響などにつき検討した結果を報告する。

II. 試 験 結 果

1. 石英ヘッドの形状

石英ヘッドの形状はFig. 1 に示す通りである。測定時

Table 1. Effect of the diameter of the enlarged part of oxygen-meter-head.

Test No.	Diameter of the enlarged part (mm)	Total pressure measured (mmHg)	Weight of sample (g)	mm Hg /10 g
1	15	153	55	28
	10	83	23	36
2	15	143	52	27.5
	10	56	18.5	30.2
3	10	33	9.5	34.7
	25	300	113	26.6

Table 2. Effect of the size of the glass-sealed part.

Test No.	Diameter of the glass-sealed part					
	1~1.5mm φ		3mm φ		5mm φ	
	Measured value mm Hg/10 g	Ratio of two values	Measured value mm Hg/10 g	Ratio of two values	Measured value mm Hg/10 g	Ratio of two values
1	25.3	1.05	26.3	1.03	22.3	1.02
	24.2		25.6		22.0	
2	22.7	0.90	23.6	1.04	21.4	1.11
	25.3		22.6		19.3	
3	31.8	0.77	28.5	0.98	31.9	1.06
	41.7		29.0		30.0	
4	26.7	0.73	38.0	0.96	27.6	0.81
	36.5		39.5		34.0	