フェロアロイ分析方法の許容差について (第1報)

フェロマンガンのについて

今井 琢也* 富樫 繁太郎*

Takuya Imai and Shigetaro Togashi : Studies on the Allowance of the Chemical Analysis of Ferroalloys by J. I. S. Methods (I). Analytical methods of ferroalloys have been applied to those of iron and steel. But there are many unsuitable points because of the difference of other alloys from iron and steel, for ferroalloys contain much Mn, Si, Cr, W, Mo, V, Ti, P, Ca (Ni, Zr, B, Co, Ta and Al) etc. as the ordinary constituents beside iron. Now, ferroalloys approved in Japanese Industrial Standards (J. I. S.) are inspected in a different section from that for iron and steel. Often there is a difference between a content and its analytical value in ferroalloy, caused by its segregation or errors of analytical method. We calculated and compared the standard deviation (σ) for each analytical method. Hereunder we report those results with reference to the allowance that has been tolerated in practise.

(Received June 6, 1954)

1 緒 言

フェロアロイは従来日本標準規格においては鐵鋼に包含され、分析方法もそれに準じたものが多かったが、実際には主成分として鐵の外にマンガ、珪素、クロム、タンゲステン、モリブデン、バナジウム、チタン、リン、カルシウム、(ニッケル、タンタル、アルミニウム)などを相當量含有し、種々の困難が生じている。たとえばフェロマンガに主成分として含有されるマンガは約 70% 以上であり、このようなフェロアロイ中のマンガとマンガ鋼の如く、副成分として数% 以下(特殊のものは 10% 以上含有することもあるが)のマンガを同様に分析することは當然許されぬことであつて、今回大部分のフェロアロイが日本工業規格 (J. I. S.) として規定され、その検査方法も別項で取扱われることになつたのは至極當然のことである。こゝで我々分析者がフェロアロイという場合には鐵および炭素以外の主成分を鐵鋼規格以上に含有するものと一應定義したい。

次にフェロアロイが製品と分析結果とに差のある點であるが、その原因の第一は製品自體の偏析に起因すると思われる。この問題についてはこゝで論じないにしても分析方法そのものの誤差原因も無視出来ない。そこで分析方法による誤差範圍の範圍の第一着手としてフェロマンガについて日本鐵鋼標準試料 (以後 J. I. S. と略記する) および Bureau of Standard Samples (以後 B. S. S. と略記する) の各分析結果の標準偏差と實際の結果との比較を行つて見た。この標準偏差を σ で表わし

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{n-1}}^{(1)}$$

と置き、これらの分析結果の分布がすべて理論的に正規分布をすると假定すると、 $\pm 2\sigma$ の範圍内に 95.45 %、

$\pm 3\sigma$ の範圍内に 99.73 % 分布する。日常分析に挿入したフェロマンガの分析結果 348 個において $\pm 2\sigma$ を外れた値は 13 個であり、約 3.8 % に相當し、 $\pm 3\sigma$ を外れた値は 1 個も發見出来なかつた。従つてこれらの結果はほぼ正規分布に近いバラツキを示すと再び假定して以下の檢討に移つた。

分析者にとつて最も問題になる點は誤差の許容範圍をどの邊までとするか、何らかの線を引きたいということである。従来 American Society for the Testing Materials, 日本學術振興會などで求められた許容差表にしても肯定し難い點も散在し、また Campbell, Smith⁽²⁾, Wöttger, Wehrich,⁽³⁾ Westwood, Mayer⁽⁴⁾等の説も製品と分析結果の開きに言及していない。許容差の範圍を調べ實際に知りたいことはすべての誤差因子を含む最終的な分析結果と出荷製品とがどの程度に一致するかという點にある。従つて許容差の實體は營業的な面に相當支配されることを否定することは出来ない。事實現場における作業は日常試料に既知試料 (たとえば J. S. S., B. S. S.) を挿入してそれらの結果から他の試料の正確さを判定する一助としているが、判定基準は常にある誤差を認めていることが多く、その判定基準を社內的に決定しておけば分析方法および分析結果を比較的確認出来易いであろうと考えてこの研究を開始した。

これらの分析結果を判定する許容差の範圍であるが、Liebhafsky, Pfeiffer, Balis 等⁽⁵⁾は 3σ を“限界點”としているがこゝでは各種の經驗的な結果から一應 2σ を採

(2) Campbell, Smith, J. Ind. Eng. Chem., **12** (1920), 1020.

(3) Böttger, Wehrich, Die Chemische Analyse in der Stahlindustrie, (1939).

(4) Westwood, Mayer, Chemical Analysis of Cast Iron and Foundry Materials, (1951).

(5) Liebhafsky, Pfeiffer, Balis, Anal. Chem., **23** (1951), 1931.

* 日本電氣株式會社技術課

(1) 寺田, 推測統計法, (1952), 38.

用したいと考え、以下フェロマンガンの検討に移ることにした。従つてこゝで 2σ の値を採用した理論的根拠は薄弱であり、當然分析操作途上の誤差（たとえば秤量誤差、器差、天候その他）が含まれているから分析技術の進歩とともに次第に小とならなければならない性質のものである。

II. フェロマンガ

フェロマンガンはマンガンを主成分とする合金鐵であつて、規格によつてその成分を異にするが、普通は炭素含有量で高炭素フェロマンガ（F MnH）、中炭素フェロマンガ（FMnM）、低炭素フェロマンガ（FMnL）に大別し、マンガ、珪素、リン等の含有量でさらに細分されている。

Table 1 にこれらの規格例を示し、**Table 2** に実際の分析結果を表示する。

Table 1 Standard constitution of ferro-manganese alloys.

		Mn	C	Si	P	S	Al
J. I. S. (6)	FMnH0	78~82	~7.5	~1.2	~0.35	~0.05	—
	FMnH1	73~78	~7.5	~1.2	~0.40	~0.05	—
	FMnH2	73~78	~7.5	~3.0	~0.40	~0.05	—
	FMnH3	63~67	~5.0	~7.0	~0.40	~0.05	—
	FMnM1	75~80	~2.0	~2.0	~0.40	~0.05	—
	FMnM2	75~80	~3.0	~2.0	~0.40	~0.05	—
	FMnL1	75~80	~1.0	~0.5	~0.40	~0.05	—
	FMnL2	75~80	~1.0	~1.5	~0.40	~0.50	—
A. S. T. M. (7)	A 99-27	78~	~7.5	~1.0	~0.35	~0.05	—
S. S. (8)	138	78~	~7.5	~1.0	~0.35	~0.05	~0.20

Table 2 Constitution of standard sample of ferro-manganese alloys (%).

	Mn	C	P	Si	S	Fe	Cu	Ni
B. S. S. No. 68	80.67	6.87	0.300	0.235	0.014	11.47	0.077	0.10
B. S. S. No. 68A	80.07	6.83	0.294	0.81	0.014	—	—	—
J. S. S.	75.34	6.67	0.325	0.68	0.002	15.78	0.09	0.15
	Cr	V	Mo	Ti	Co	As	Al	
B. S. S. No. 68	0.025	0.075	0.009	0.045	0.07	0.024	n.	
B. S. S. No. 68A	0.17	0.03	—	0.06	—	—	0.02	
J. S. S.	0.17	0.03	—	0.06	—	—	0.02	

Table 2 によつて知られる如く、フェロマンガンの構成成分としてマンガ、炭素、リン、珪素、硫黄、鐵、銅、ニッケル、クロム、バナヂウム、モリブデン、チタン、コバルト、砒素、アルミニウムなどが検出されているが、實際の使用者側としてもこれらの全成分を要求する場合は稀であり、製造者側としてもこのような繁雑な分析は行われないのが普通である。従つて J. I. S. に規定されたマンガ、炭素、珪素、リン、硫黄の 5 成分を検討元素の對象として順次検討することゝしたい。

1. マンガン

(6) 日本工業規格 (J. I. S.) G-2301(1950) (1953年に一部改正)。

(7) A. S. T. M., I, (1930),

(8) U. S. Federal Specifications Board.

マンガンの分析方法としては容量法、重量法、比色法、スペクトル法、電位差滴定法などがあるが容量法以外はいづれも實用性において劣つてゐる。容量法はいづれも酸化還元滴定であつて、その酸化に使用する試薬または滴定方法の差によつていろいろな方法がある。たとえば蒼鉛酸ナトリウム法、過マンガ酸カリウム直接滴定法 (Volhard 法)、亜砒酸ナトリウム法⁽⁹⁾、硫酸第一鐵アンモニウム法⁽¹⁰⁾などがある。J. I. S. では第 1 法として蒼鉛酸ナトリウム法、第 2 法として過マンガ酸カリウム直接滴定法が採用され、日常法としては Volhard 法が一番便利かつ迅速である。

われわれはこれらの分析法の中で J. I. S. に採用されて

Table 3 Results of chemical analysis of ferro-manganese alloys by using "Method 1" (%).

Sample	J. S. S. (Table)	J. S. S. (1)	B. S. S. No. 68A (Table)	R (1)
1	75.30	75.41	80.02	78.60
2	75.30	75.39	80.04	78.79
3	75.34	75.34	80.10	78.58
4	75.30	75.19	80.10	78.45
5	75.33	75.44	80.19	78.46
6	75.49	75.55	80.01	78.52
7	75.31	75.45	80.00	78.38
8	75.07	75.40	80.11	—
9	75.54	75.19	80.07	—
10	75.38	75.25	80.05	—
aver.	75.34	75.36	80.07	78.54
max.	75.54	75.55	80.19	78.79
min.	75.07	75.19	80.00	78.38
σ	0.12	0.12	0.06	0.13

(R: Routine sample)

Table 4 Results of chemical analysis of ferro-manganese alloys by using "Method 2" (%).

Sample	J. S. S. (1)	J. S. S. (2)	J. S. S. (3)*	R- (2)	R- (3)	R- (4)	R- (5)	R- (4)*
1	75.40	75.43	75.80	78.12	73.83	75.51	74.76	75.73
2	75.35	75.16	76.21	78.09	73.61	75.54	74.73	76.07
3	75.48	75.46	75.65	78.19	73.87	75.53	74.80	75.46
4	75.40	75.35	76.02	78.00	73.72	75.60	74.73	75.77
5	75.37	75.26	75.88	78.15	73.95	75.42	74.86	75.65
6	75.61	75.47	76.21	77.84	73.78	75.55	74.71	75.56
7	75.42	75.35	75.80	78.16	73.84	75.47	74.78	75.95
8	75.61	75.54	75.80	78.08	73.80	75.55	74.58	76.14
9	75.20	75.15	75.70	78.24	73.87	75.49	74.73	75.75
10	75.15	75.26	75.75	78.09	73.82	75.57	74.78	75.86
aver.	75.40	75.34	75.88	78.10	73.81	75.52	74.75	75.79
max.	75.61	75.54	76.21	78.24	73.95	75.60	74.86	76.14
min.	75.15	75.15	75.65	77.84	73.61	75.42	74.58	75.46
σ	0.15	0.13	0.20	0.11	0.09	0.05	0.07	0.22

*(R: Routin sample)

いる第 1 法、第 2 法について偏差の検討を行つた。これらの分析結果を **Table 3**, **Table 4** に表示する、なお参考のために J. S. S., B. S. S. の分析成績表より σ を求め共に揭示する。

Table 4 中 *印の値は過マンガ酸カリウム直接滴定法 (Volhard 法) において、過剰の亜鉛華の濾過操作を省略したものである。

Table 3, 4 の結果から第 1 法、第 2 法共によく一致し、

(9) B. A. Generozov, Zavodskaya Lob., 6 (1937), 1431.

(10) 後藤, 渡邊, 本誌, 17 (1953), 194.

σ もほぼ同様な値を示していることがわかる。* 印の値のように亜鉛華の濾過操作を省略して行くと比較的高値を與え、同時に終點の判定の誤差より σ も多少大きくなることに注意を要する。一般に第 2 法は熟練度による影響が大きく、細い操作を規定するならば⁽¹¹⁾ 熟練により亜鉛華の濾過操作を省略した場合も $\sigma \approx 0.05$ にすることは可能である。

許容差としては第 1 法、第 2 法共に含有マンガン量が 75 % の場合、 ± 0.25 % としてよいと思う。

2. 炭 素

炭素の分析方法としては重量法、容量法、比色法⁽¹²⁾の他火花試験、磁性を利用する方法⁽¹³⁾ などがあるが、フェロアロイの分析方法として J. I. S. に採用されているのは重量法および容量法である。しかしながらフェロマンガンの如く比較的炭素量の多い製品については時間的にも容

Table 5 Results of the determination of carbons (%).

Sample	(A) Gravimetric M.			(B) Volumetric M.		
	J. S. S. (Table)	J. S. S. (1)	No. 68 A B. S. S. (Table)	J. S. S. (2)	J. S. S. (3)	R (1)
1	6.68	6.68	6.86	6.57	6.68	2.03
2	6.71	6.63	6.83	6.69	6.70	1.98
3	6.67	6.66	6.90	6.58	6.70	1.96
4	6.71	6.54	6.84	6.64	6.65	2.00
5	6.68	6.63	6.87	6.64	6.67	1.97
6	6.66	—	6.81	6.67	—	1.97
7	6.68	—	6.79	6.65	—	2.02
8	6.68	—	6.86	6.69	—	2.00
9	6.57	—	6.84	—	—	1.98
10	6.64	—	6.78	—	—	2.01
11	—	—	6.69	—	—	—
12	—	—	6.84	—	—	—
aver.	6.67	6.63	6.83	6.64	6.68	1.99
max.	6.71	6.68	6.90	6.69	6.70	2.03
min.	6.57	6.54	6.69	6.57	6.65	1.96
σ	0.040	0.053	0.055	0.045	0.02	0.023

(R: Rutine sample)

Table 6 Results of the determination of silicone (%).

Sample	J. S. S. (Table)	B. S. S. No. 68 A (Table)	R(1)	R(2)	R(2)*	R(2)**
1	0.682	0.82	0.18	1.05	1.05	1.05
2	0.690	0.79	0.17	1.03	1.03	1.03
3	0.677	0.81	0.20	1.05	1.06	1.20
4	0.682	0.82	0.17	1.06	1.10	0.93
5	0.675	0.82	0.19	1.04	1.01	1.12
6	0.676	0.79	0.16	1.08	1.07	1.04
7	0.675	0.84	0.20	1.05	1.05	1.08
8	0.679	0.79	0.17	1.04	1.05	1.05
9	0.686	0.80	0.19	1.03	1.03	1.00
10	0.663	0.81	0.18	1.06	1.08	1.08
11	—	0.78	—	—	—	—
12	—	0.81	—	—	—	—
aver.	0.679	0.81	0.18	1.05	1.05	1.05
max.	0.690	0.84	0.20	1.08	1.10	1.12
min.	0.663	0.78	0.16	1.03	1.01	0.93
σ	0.007	0.018	0.014	0.015	0.026	0.054

(R: Retine sample)

(11) 多田, 東芝レビュー, 8 (1953), 996.

(12) Eggertz, Chem. News, 7(1862), 254.

(13) Lundell, Hoffman, Bright, Chem. Anal. of Iron and Steel, (1931), 184.

量法が最も便利であり、一般にも広く採用されている。Wirtz⁽¹⁴⁾ に始まる容量法は 10 分餘りで定量出来る迅速性が高く評價され、またわれわれの實驗では精度も決して重量法に劣らないから、フェロアロイ分析方法としては好適である。たゞ操作上から注意すべきことは原理が簡単である反面、十分な注意と熟練が必要であり、分析値補正が常に必要である點である。特に分析結果の補正は温度、氣壓による補正が必要であり、嚴密な意味では同一建屋の 1 階と 2 階とでは補正因数が異なると考えなければならず、緯度の補正も必要であるかも知れない。しかしながら我々はそのような嚴密な補正因数の差は誤差範囲に入ると考え、一應考慮しないことにしたい。

Table 5 より容量法は重量法に對して決して精度の劣るものでないことを再確認し、許容差は兩方法共に炭素含有量約 7 % の際 ± 0.10 % としたいと思う。

3. 珪 素

珪素の分析方法としては重量法、容量法⁽¹⁵⁾、スペクトル法、比色法⁽¹⁶⁾、容積測定法などがあるが實際的には珪素を珪酸とする重量法が便利である。珪酸への脱水劑は鹽酸、硫酸、過鹽素酸などを使用するがマンガンと同一試料から操作する上には硫酸が好ましい。J. I. S. 法による分析結果を Table 6 に表示する。

Table 5 中 * 印の値は硫弗酸處理を省略したものであり、** 印の値は殘分を取外してはかる學振法⁽¹⁷⁾ による結果である。本表で知られる如く、迅速法を除きほぼ珪素含有量に無関係に σ 一致している如き印象を受ける。しかし R(2), R(2)*, R(2)** を比較して見ると平均値は偶然にも一致したが、R(2)* はやや高めの値を示すことが多く、R(2)** は一般に高値を與え、また極端に低値を示すことがある。これは殘分の燬焼がうまく行かずルツボに

Table 7 Results of determination of phosphorous (%).

Sample	J. S. S. (Table)	J. S. S. (1)	J. S. S. (2)*	B. S. S. (Table)*	B. S. S. (Table)**
1	0.323	0.330	0.345	0.285	0.289
2	0.325	0.328	0.344	0.297	0.298
3	0.329	0.326	0.355	0.300	0.294
4	0.321	0.324	0.345	0.311	0.283
5	0.334	0.329	0.347	0.297	0.287
6	0.322	0.325	0.345	—	0.288
7	0.335	0.332	0.344	—	0.294
8	0.320	0.318	0.359	—	—
9	0.321	0.335	0.367	—	—
aver.	0.325	0.328	0.350	0.298	0.290
max.	0.335	0.335	0.367	0.311	0.298
min.	0.320	0.318	0.344	0.285	0.283
σ	0.005	0.005	0.008	0.008	0.005

殘分が焼付く場合に發見された。

許容差を珪素含有量約 1 % のとき ± 0.03 % とすると學振法は規格分析方法としては明らかに不適であるがル

(14) J. Wirtz, Stahl u. Eisen, 33, (1913), 449.

(15) 後藤, 柿田, 鐵鋼, 29 (1938), 542; Kordon, Arch. Eisenhütt., 18, (1938), 139.

(16) W. Schwarz, Arch. Eisenhütt., 14 (1940~41), 501.

(17) 日本學術振興會, 鐵鋼迅速分析法, 改訂版, (1944).

ツボのまゝ秤量すれば硫弗酸処理を省略してよいと考える。

4. リン

リンの分析方法としては容量法、重量法、測容法（遠心分離法）、比濁法、比色法⁽¹⁸⁾などがあるが日常法としては J. I. S. 法である容量法が望ましい。容量法中にも珪素を珪酸として除去し、同時にリンを酸化するために過鹽素酸を使用する方法などがあり、種々の長所をもつがわれわれには実験の裏付けは不十分である。

Table 7 中 *印は A. S. T. M. 法 (HClO_4 白煙法) による値であり、**印は重量法 ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 法) による値である。 HClO_4 白煙法はいづれも高値を示し、かつ δ もやゝ大となつている。この原因が奈邊にあるか、また高い値の方が正しいのか、低い値の方が正しいのか未だ決定し兼ねるのであるが **Table 7** の結果のみから觀察すると J. I. S. 法が無難であると感ぜられる。なお許容差としてはリン

Table 8 Results of the determination of sulphurs (%).

Sample	J. S. S. * (Table)	J. S. S. (1)	J. S. S. (2)	B. S. S. No. 68A* (Table)	B. S. S. No. 68A** (Table)	B. S. S. No. 68A (1)	B. S. S. No. 68A (2)
1	tr.	0.005	0.005	0.014	0.017	0.013	0.014
2	0.001	0.035	0.034	0.009	0.017	0.015	0.012
3	0.001	0.034	0.033	0.015	0.014	0.015	0.014
4	0.003	0.034	0.005	0.012	0.013	0.016	0.013
5	0.001	0.034	0.005	0.019	0.015	0.014	0.015
6	0.003	0.034	0.005	0.009	—	0.015	—
7	0.003	0.033	0.006	0.017	—	0.015	—
8	0.003	0.033	0.005	0.013	—	0.015	—
9	0.001	0.033	0.005	—	—	0.016	—
10	—	0.002	0.035	—	—	0.014	—
aver.	0.002	0.004	0.005	0.013	0.015	0.015	0.014
max.	0.003	0.005	0.006	0.019	0.017	0.016	0.015
min.	tr.	0.002	0.003	0.009	0.013	0.013	0.012
σ	0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.002	<0.001	0.001

含有量約 0.3 % の際 ± 0.01 % までを認めたい。

5. 硫黄

硫黄の分析法としては重量法、燃焼法（容量法）、燃焼重

量法⁽¹⁹⁾(Kar's Method)、測容法、發生法などがあるが J.

Table 9 Permissible error in the determination of constituents in ferro-manganes.

Constituents	Amounts contained(%)	Permissible error ($\pm$ %)
Mn	75	0.25
C	7.0	0.10
Si	1.0	0.03
P	0.30	0.01
	0.01	0.002

I. S. 法としては燃焼法（容量法）のみが採用された。これらの分析結果を **Table 8** に表示する。

Table 8 中 *印は従来の J. E. S. 法（重量法）による値であり、**印は發生法による値であるが、重量法はやゝ低い値を示し、 δ も大となる傾向が知られる。容量法を採用せる場合は特に助燃劑の選擇と燃焼管内の汚損状態が分析直に大きく影響するが熟練すれば $\delta < 0.001$ とする

ことは容易である。たゞ何分にも

フェロマンガンの硫黄含有量が少いので上述の結果から許容差を

定めるのに頗る困難を感じめられるが、一應硫黄含有量約 0.01 % の際 ± 0.002 % のところに線を引きたい。

III. 結 言

以上で本實驗の報告を終了するが、これはあくまでわれわれの社内的取決めの紹介に過ぎないから

一般にそのまま適用出来るか否かはまた全然別の問題である。**Table 9** にフェロマンガンの許容差を揭示する。御批判と御教示を御願申上げる。

最後に本實驗に御教示願つた東芝マツダ研究所多田研究員、東北大學後藤教授、名古屋大學平野教授、八幡製鐵池上課長の各位に厚く感謝の意を表し、當社提原係長、林主任以下の分析者各位の協力を謝す。

(18) 日本學術振興會，鐵鋼化學分析全書（下），107.

(19) 石丸，日本化學會誌，58(1932)，257.