

論 說

酸化鐵の磁性と酸素結合状態に就て

後 藤 有 一*

ON THE MAGNETIC PROPERTY OF THE IRON OXIDE AND THE STATE OF COMBINATION OF IRON WITH OXYGEN.

Yuuichi Gotoh.

SYNOPSIS:— The author and Mr. Kumahiko Hasegawa have described on the relation between the natural and artificial iron oxides which were reduced with H_2 , CO , and coal gases, and their magnetic properties. It is also discussed that the magnetic properties of the reduced iron oxide heated in air and vacuum are variable.

The present paper follows the previous one, and the following items are described as the many experimental results.

1. Measurement of permeability by ballistic galvanometer.
2. The permeabilities of Fe_3O_4 and FeO .
3. The relation between the permeability of iron oxide and field intensity.
4. The relations between vacuum heating of the natural and reduced iron oxides, and their permeabilities.
5. The relations between the FeO contents of the natural and reduced iron oxides, and their permeabilities.
6. The state of combination of iron with oxygen and solid solution between iron oxides.

The magnetic permeabilities of Fe_3O_4 and FeO are determined as 6.27 and 2.43 respectively.

After vacuum heating of the samples at above $600^\circ C$, though chemical compositions of the iron oxides do not alter, their permeabilities show the remarkable increase, and the relations between the permeabilities of the reduced iron oxides and the field intensities approach gradually to those of natural magnetic oxide.

Then by the vacuum heatings of reduced and natural iron oxides, there are interesting tendencies between the FeO contents and permeabilities. Any sample approaches gradually to the theoretical combined state of FeO and Fe_2O_3 , namely Fe_3O_4 , after the treatments.

Estimating the combined states of oxygen from the above relation, the natural and reduced iron oxides consist partly of the cubic form of Fe_3O_4 , and partly of $Fe_2O_3 + Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 + Fe_2O_3$, $Fe_3O_4 + FeO$, $FeO + Fe_3O_4$, and $FeO + Fe$ at the state of solid solution, and FeO in free state.

By vacuum heating of iron oxide, the cubic form of Fe_3O_4 are disintegrated from these solid solutions and their permeabilities are increased.

* K. Hasegawa and Y. Gotoh TETSU TO HAGANE, The Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. Vol. XIX, No. 8.

目 次

I 緒言。 II 導磁率測定方法。 III 磁鐵礦の導磁率。 IV FeO の導磁率。 V 各種酸化鐵の導磁率と磁場との關係。 VI 天然磁鐵礦及び還元試料真空加熱。 VII 酸化鐵の含有 FeO と導磁率の關係。 VIII 酸素結合状態と固溶態。 IX 總括

* 旅順工科大学

I. 緒 言

著者は先に長谷川熊彦氏との共著“天然及び人工製酸化鐵の酸化還元と磁性”¹⁾に於て酸化鐵を H_2 瓦斯、石炭瓦斯 CO 瓦斯にて還元して還元生成物と磁性の關係及び還元試料と酸化及び真空加熱した場合の磁性の變化に就きて述

¹⁾ 長谷川、後藤 鐵と鋼 第十九年 第八號

べた。本文は其の續編にしてCO瓦斯還元を續行してFeO量に富める試料を作り FeO の導磁率を決定し一方天然磁鐵鑛を眞空加熱して導磁率の變化を測定し Fe₃O₄ の導磁率を決定し、前實驗還元試料の導磁率を測定して含有 FeO と導磁率の關係及び導磁率と磁場の強さの關係を見出し、FeO 及び Fe₃O₄ の導磁率を基礎として上の諸關係を参照して還元にて得たる諸種酸化物及び天然磁鐵鑛の酸素結合狀態を推理せしものである。

天然磁鐵鑛も還元磁性酸化物も眞空加熱により、導磁率を増加し還元試料は漸次天然磁鐵鑛に接近する事を示してゐる。

II. 導磁率測定方法

彈動電流計を用ひてコイルに試料を入れた時と空の時の振れを測定すれば次の算式により導磁率 μ を測定し得

今 d_0 … コイル自身の振れ d_1 … コイルに試料を

入れたる時の振れ A_0 … コイルの平均斷面積

A_1 … コイルの内斷面積 μ … 導磁率

とすればコイル空の時の振れは其の中を通る磁束 $A_0 H$ に比例する故に $d_0 = CA_0 H$

試料を入れたる時の磁束は

$$(A_0 - A_1)H + A_1 B = (A_0 - A_1)H + A_1 \mu H$$

振れは $d_1 = c[(A_0 - A_1)H + A_1 \mu H]$

$$\frac{d_1}{d_0} = \frac{(A_0 - A_1)H + A_1 \mu H}{A_0 H} = R$$

$$\mu = \frac{A_0}{A_1} R - \frac{A_0 - A_1}{A_1}$$

本實驗に於ては

$$A_0 = \left(\frac{7.75}{2}\right)^2 \times \pi = 47.17 \text{ mm}^2$$

$$A_1 = \left(\frac{5.40}{2}\right)^2 \times \pi = 22.90 \text{ mm}^2$$

故に $\mu = 2.06 R - 1.06$

$$l = 10.1 \text{ cm ならば 容積 } V = 2.29 \times 10.1 = 2.313 \text{ cc}$$

導磁率は充填密度により異なる。強性の強さは充填する試料の重量に比例する故に測定せる導磁率より次式によりある一定の充填密度の時の μ を出す事を得。²⁾

今 μ_c … 充填密度 2.65 gr/cc の時の導磁率

μ_0 … 測定せる導磁率。

δ_p … 測定せし試料の充填密度 gr/cc

$$\text{とすれば } \mu_c = (\mu_0 - 1) \frac{2.65}{\delta_p} + 1 \dots \dots \dots (1)$$

天然磁鐵鑛の場合の充填密度 2.65 gr/cc を標準としてこれに換算して算出せり。

同様に P% 酸化物試料より 100% の場合の導磁率を次式にて計算する事を得。

μ_0 … P% 酸化物の導磁率。

μ_c … 100% の場合の導磁率。

$$\mu_c = (\mu_0 - 1) \frac{100}{P} + 1 \dots \dots \dots (2)$$

次に導磁率 μ_A なる酸化物 P% と導磁率 μ_B なる酸化物 q% の混合物の導磁率を μ とすれば

$$\mu = (\mu_A - 1) \frac{P}{100} + (\mu_B - 1) \frac{q}{100} + 1$$

$$\text{磁場の強さは } H = \frac{4\pi \times 1742}{10 \times 40} \times i$$

$i = 5 \text{ amq}$ ならば $H = 274$ ガウス である。

文中記載の分析は全鐵及び二價の鐵は夫々空氣中 CO₂ 瓦斯中にて 6N-HCl にて溶解して KMnO₄ にて滴定して得た結果として、金屬鐵は CO₂ 瓦斯中にて FeCl₃ に溶解して並同様 KMnO₄ にて滴定せる結果である。

III. 磁鐵鑛の導磁率

天然磁鐵鑛及び人工製磁性酸化鐵 (Fe₃O₄ に富む試料) の導磁率を前述の方法にて測定して次の結果を得た。

第 1 表

種 別	分析結果				組 合		導磁率 μ
	全 鐵	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	過剰 FeO	過剰 Fe ₂ O ₃	
鞍山精鑛	72.26	30.94	68.93	99.71	0	0.16	5.30
本溪湖磁鐵鑛	71.85	30.84	68.46	99.26	0.04	0	5.83
同上 700°C 眞空加熱	71.89	30.89	68.46	99.26	0.09	0	6.23
人工製 Fe ₃ O ₄ CO 瓦斯 250°C 還元試料	71.55	26.53	72.49	85.58	0	13.43	4.45
黃梅山赤鐵鑛 400°C 240分 H ₂ 瓦斯還元試料眞空加熱	71.79	30.85	68.07	98.63	0.24	0	3.97

上述せる如く分析組合せに依る Fe₃O₄ 量と導磁率とは比例せず、本溪湖磁鐵鑛は分析上 Fe₃O₄ 量は鞍山精鑛と大差なきに拘らず導磁率は大なる値を示して居る。人工 Fe₂O₃ 250°C CO 瓦斯還元試料は還元温度低く Fe₃O₄ → FeO の變化進み難く、分析上の Fe₃O₄ は大部分 Fe₃O₄ の形にて存在し、少量の不安定低級酸化物存在するものにして、導磁率は天然磁鐵鑛より稍小である。黃梅山赤鐵鑛

²⁾ A. Welo and Oskar Baudisch Philosophical Magazine Vol. 50 No. 1, 1925.

400°C 240 分 H_2 瓦斯還元試料は Fe_3O_4 より、更に還元進み分析上 Fe_3O_4 なるも實際は一部分不安定なる低級酸化物及び種々の固溶體として存在して居るものと推理され導磁率は著しく小なる値を示して居る。これは分析組合は FeO 及び Fe_2O_3 を組合せ Fe_3O_4 として算入して居るが實際の酸素結合状態は單純に Fe_3O_4 にあらず、後に推理する如く種々の形にて存在して居る爲めである。即ち酸素の結合状態に依り著しく磁性に差異あるものである。後述する如くこれら分析組合せの Fe_3O_4 % に比して磁性少き試料も真空加熱にて漸次導磁率を増加して居る。

鞍山精鑛は還元せるものと磁鐵鑛の混合物なれば結合状態は全部 Fe_3O_4 を示さず、本溪湖磁鐵鑛より小なる値を示して居る。本溪湖磁鐵鑛は最も導磁率高く 700°C 真空加熱せるものは 6.23 を示し 1,000°C に真空加熱するも殆んど變化を示さない。この導磁率値は實驗的に得られる最高値にして完全に Fe_3O_4 の結合状態を示せる磁鐵鑛と云ひ得るが故に 100% Fe_3O_4 の場合の導磁率を求めれば 6.27

になる。即ち磁鐵鑛の導磁率は 6.27 である。

IV. FeO の導磁率

FeO は酸化され易く單體として得る事は困難である。天然赤鐵鑛を CO 瓦斯を通じて還元する時は $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の變化進行して大部分 FeO に變ずる。即ち 350°C 300 分 CO 瓦斯還元試料は FeO 89.18% を含有し導磁率は 2.27 である。この場合は金屬鐵 4.38% と少量の炭素を含有して居るが、 Fe は FeO に固溶するものと推理し得べく、導磁率は FeO に依るものと考へられる。即ち CO 瓦斯還元試料の導磁率 2.27 を含有 FeO に依

るものとして 100% FeO の導磁率を (2) 式により計算すれば 2.43 となる。即ち FeO の導磁率を 2.43 とする。

V. 各種酸化鐵の導磁率對磁場の關係

一般に強磁性體の導磁率(permeability)は磁場の強さに従つて第1圖の如く變化するものである。還元にて得たる各種酸化鐵に就き磁場の強さ55ガウスより328ガウス迄變化して導磁率を測定すれば第2表及び第2圖の如くなる

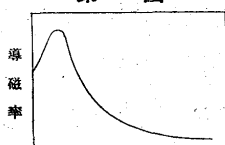
第2表 各種酸化鐵の導磁率對磁場の關係

種別	磁場の強さ (ガウス)					
	55	109	164	219	274	328
本溪湖磁鐵鑛。	7.68	7.31	6.61	6.24	5.83	5.47
人工 Fe_2O_3 250°C, 90 分 CO 瓦斯還元試料。	3.86	3.82	4.02	4.36	4.45	4.40
黃梅赤鐵鑛 400°C, 645 分 水素瓦斯還元試料。	2.70	2.75	2.79	3.00	3.10	3.20
同上 400°C, 250 分 水素瓦斯還元試料。	2.52	2.59	2.60	2.78	2.81	2.97
同上 400°C, 90 分 水素瓦斯還元試料。	2.09	2.11	2.18	2.30	2.36	2.46
鞍山赤鐵鑛 400°C, 200 分 水素瓦斯還元試料。	2.50	2.69	2.77	2.97	3.12	3.24
同上 400°C, 100 分 水素瓦斯還元試料。	2.36	2.36	2.43	2.56	2.65	2.77
同上 350°C, 300 分 CO 瓦斯還元試料。	2.10	2.17	2.18	2.22	2.27	2.37
同上 400°C, 250 分 CO 瓦斯還元試料。	2.12	2.16	2.20	2.31	2.38	2.47

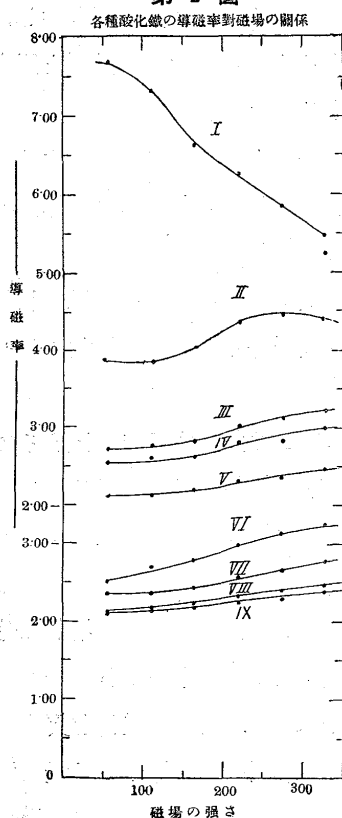
圖中 I は本溪湖磁鐵鑛の場合にて第1圖と同様の傾向を有し磁場の強さ50ガウス附近にて導磁率最大値を示し100ガウス附近より急に減少し以後殆んど直線的に減少を示して居る。曲線 II は人工製 Fe_2O_3 250°C 90 分 CO 瓦斯還元の場合、III. IV. V は黃梅赤鐵鑛水素還元の場合にて夫々 III は 400°C 645 分、IV は 400°C 250 分、V は 400°C 90 分還元の場合である。VI. VII は鞍山赤鐵鑛水素瓦斯還元せるものにて夫々 400°C 200 分、400°C 100 分還元の場合である。

還元試料は何れの場合も天然磁鐵鑛とは異なる傾向を示し、導磁率は最初磁場の強さと共に増加し II の場合は 270 ガウス、III. IV. V の水素還元の場合は 330 ガウス附近にて最大導磁率を示して居る。即ち最大導磁率を示す點が漸次 50 ガウスより 270 ガウス、330 ガウスに移動せるものと考へられる。これは後述する如く還元試料は完全に Fe_3O_4 の形にて存在せず一部分遊離 FeO 固溶 FeO 及び Fe_2O_3 として存在する爲である。而して人工 Fe_2O_3 CO 瓦斯還元の場合は殆んど Fe_3O_4 の形にて一部 FeO , Fe_2O_3 が固溶するのみにて遊離 FeO は考へられず、従つて天然磁鐵鑛と水素還元せし場合の中間の傾向を示して居

第1圖



第2圖



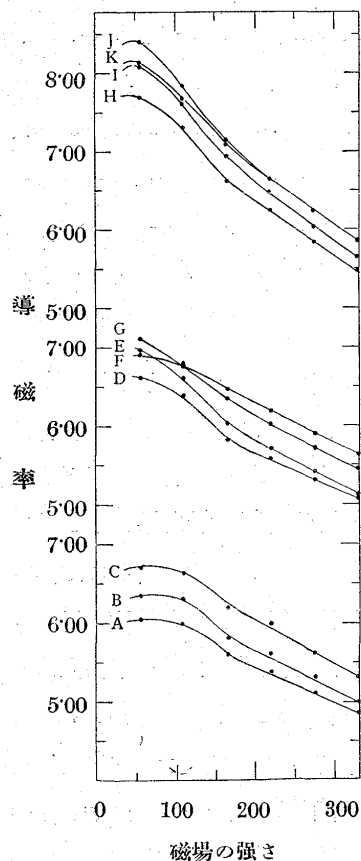
る。VIII. IX は夫々 400°C 250 分、 350°C 300 分 CO 瓦斯還元せし場合にて最初 150 ガウス迄は導磁率の増加は緩慢であるが 160 ガウスより急になり 350 ガウス附近にて最大導磁率を示すものと考へられる。 400°C CO 瓦斯還元の場合は分析より見るに殆んど FeO にて、真空加熱せる場合も Fe_3O_4 の場合と異り 600°C にて磁気變態を示さず FeO と見做し得べき試料である。故に FeO の場合の導磁率對磁場の關係は VIII の如く變化するものと考へられる。

即ち天然磁鐵鑛は 50 ガウス附近にて最大導磁率を示し以後磁場の増加に従ひ減少して居るが FeO は磁場の増加に従ひ導磁率を徐々に増加し 350 ガウス附近にて最大値を示して居る。 H_2 瓦斯還元試料及び人工 Fe_2O_3 CO 瓦斯還元試料は兩者の中間にて 270, 330 ガウス附近にて最大導磁率を示して居る。

VI. 天然磁鐵鑛及び還元試料真空加熱

1. 天然磁鐵鑛真空加熱 天然磁鐵鑛としては本溪湖磁鐵鑛、本溪湖燒富鑛、鞍山精鑛 100~80 目のものを用ふ本

第 3 圖 天然磁鐵鑛真空加熱後の導磁率對磁場の關係



溪湖燒富鑛、鞍山精鑛は還元、酸化處理せるものにて準天然磁鐵鑛と見るべきものである 分析結果次の如し。

第 3 表

種 別	全 鐵	FeO	Fe_2O_3	Fe_3O_4
本溪湖磁鐵鑛	71.85	0.09	0	99.20
本溪湖燒富鑛	71.92	0	1.14	93.29
鞍山精鑛	72.26	0	0.16	99.71

650°C , 800°C , $1,000^{\circ}\text{C}$ にて 1 時間真空加熱し導磁率對磁場の強さの關係を求むれば第 3 圖及び第 4 表の如き結果を得る。

圖中 A, B, C は本溪湖燒富鑛の場合にて B, C は夫々 650°C , $1,000^{\circ}\text{C}$ にて真空加熱せし場合 D, E, F, G は鞍山精鑛の場合に

て E, F, G は夫々 650°C , 800°C , $1,000^{\circ}\text{C}$ にて真空加熱せし場合 H, I, J, K は本溪湖精鑛の場合にて I, J, K は夫々 650°C , 700°C , $1,000^{\circ}\text{C}$ 真空加熱せし場合を示して居る。何れの場合も真空加熱により導磁率を増加して、最大導磁率を示す點が多少左に移動して居る。且し何れも $1,000^{\circ}\text{C}$ 真空加熱の場合は最大導磁率の點が右に移動して居る。これは $1,000^{\circ}\text{C}$ 加熱にて多少 Fe_2O_3 が分解する爲と考へられる。

第 4 表 天然磁鐵鑛の真空加熱と導磁率

種 別	磁場の強さ (ガウス)	導磁率 μ					
		55	109	164	219	274	328
本溪湖燒富鑛		6.03	5.98	5.59	5.38	5.11	4.85
同上 650°C 真空加熱		6.34	6.30	5.79	5.60	5.31	5.00
同上 $1,000^{\circ}\text{C}$ 真空加熱		6.70	6.62	6.19	5.97	5.61	5.30
鞍山精鑛		6.60	6.38	5.81	5.59	5.30	5.06
同上 650°C 真空加熱		6.95	6.61	6.02	5.69	5.41	5.11
同上 800°C 真空加熱		7.10	6.75	6.35	6.02	5.71	5.46
同上 $1,000^{\circ}\text{C}$ 真空加熱		6.91	6.78	6.46	6.18	5.88	5.65
本溪湖磁鐵鑛		7.68	7.31	6.61	6.24	5.83	5.47
同上 650°C 真空加熱		8.08	7.60	6.93	6.47	6.02	5.64
同上 700°C 真空加熱		8.40	7.84	7.12	6.64	6.23	5.85
同上 $1,000^{\circ}\text{C}$ 真空加熱		8.12	7.66	7.09	6.62	6.20	5.85

鞍山精鑛は本溪湖磁鐵鑛より導磁率少く導磁率對磁場の強さの關係も本溪湖燒富鑛と同形にて本溪湖磁鐵鑛とは異つて居るが 800°C にて真空加熱すれば導磁率も同値となり、導磁率對磁場の強さの關係も殆ど同様になる。即ち加熱により本溪湖磁鐵鑛に近づくを見る。鞍山精鑛は還元鑛と天然磁鐵鑛の混合物にして後述の如く種々の固溶體存在し、これが真空加熱により Fe_3O_4 となる爲天然磁鐵鑛と同様の導磁率を示すに至るのである。

一般に天然磁鐵鑛は完全に Fe_3O_4 をなさず後述する如く種々の固溶體を含有し、この爲め真空加熱により導磁率の増加を示して居る。

2. 還元試料真空加熱 還元試料を 650°C にて真空加熱すれば第 5 表に示す如く何れの場合も導磁率の増加を示して居る。

H_2 瓦斯還元試料真空加熱せる場合は分析結果を見るに殆んど變化なきに拘らず導磁率の増加を示して居る。これは後述する如く酸素結合狀態變化して Fe_3O_4 立方體を生成する爲である。

CO 瓦斯還元試料真空加熱せる場合の導磁率の増加は分析より明かなる如く金屬鐵の分離によるものである。

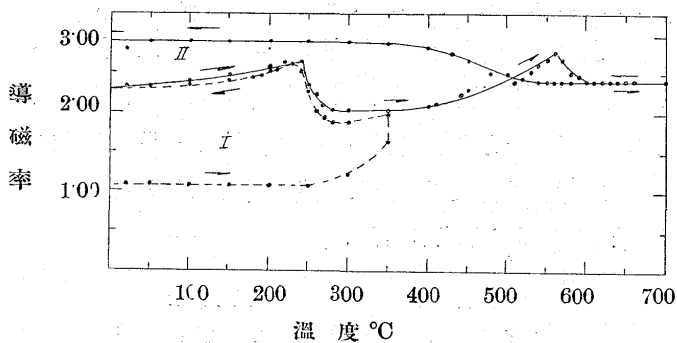
鞍山赤鐵鑛 350°C 250 分 CO 瓦斯還元試料を真空加熱しつゝ導磁率を測定すれば第 4 圖の如く導磁率は最初還元冷却曲線 I に沿ふて増し 230°C ~ 270°C にて急に減少

第 5 表 還元試料真空加熱と導磁率

種 別	分析結果				組合結果			導磁率 μ
	全 鐵	金屬鐵	Fe_2O_3	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3	FeO	
黃梅山赤鐵礦 350°C 90 分 H_2 瓦斯還元	69.75	0.47	84.32	13.26	42.75	54.83	0	1.7
同上 650°C 真空加熱	70.83	0.38	85.23	13.94	44.94	54.23	0	2.08
同上 400°C 90 分 H_2 瓦斯還元	71.92	0.45	72.85	26.40	85.08	14.17	0	2.49
同上 650°C 真空加熱	71.90	0.27	72.79	26.66	85.91	13.54	0	3.55
鞍山赤鐵礦 400°C 200 分 H_2 瓦斯還元	71.68	2.23	56.10	38.87	81.34	0	13.62	3.12
同上 650°C 真空加熱	71.69	0.82	60.69	36.56	87.99	0	9.26	3.81
鞍山赤鐵礦 400°C 250 分 CO 瓦斯還元	73.02	2.10	2.60	91.60	3.77	0	90.43	3.38
同上 700°C 真空加熱	78.76	15.84	0.86	80.17	1.25	0	79.78	3.09
鞍山赤鐵礦 350°C 300 分 CO 瓦斯還元	73.70	4.38	0	89.18	0	0	89.18	2.27
同上 700°C 真空加熱	80.84	20.13	0	78.10	0	0	78.10	3.00
鞍山赤鐵礦 350°C 120 分 CO 瓦斯還元	71.14	2.34	35.43	56.63	51.37	0	40.63	2.32
同上 700°C 真空加熱	73.48	1.78	22.78	71.75	33.02	0	61.51	2.53

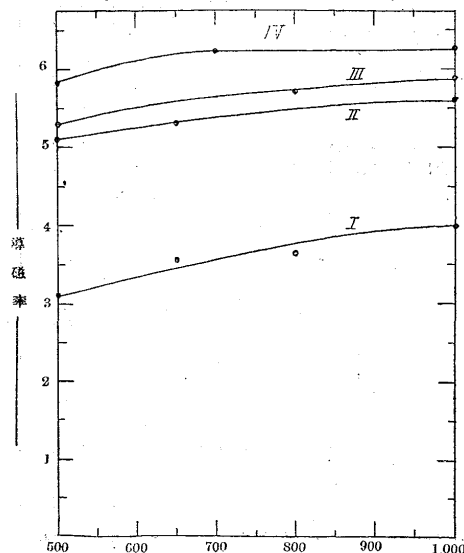
第 4 圖 鞍山赤鐵礦 350°C 300 分 CO 瓦斯還元

試料真空加熱と導磁率の關係



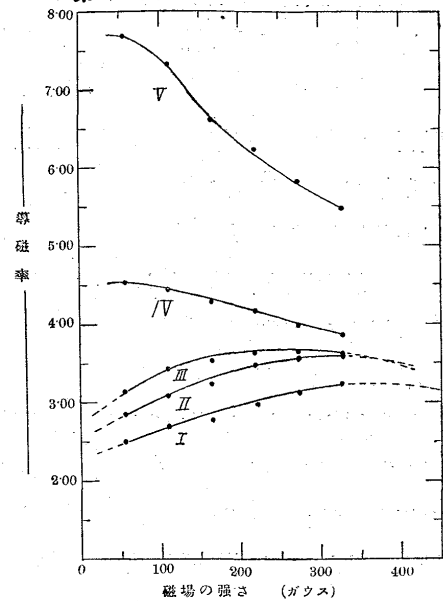
し 400°C より再び増加し始め 560°C にて最大値を示し、600°C にて少し減少し以後 700°C 迄は一定である。即ち本試料は分析結果より明かなる如く大部分 FeO にて 600°C に於ける導磁率の僅かの減少は Fe_3O_4 の磁氣變態によるものにして FeO は 700°C 迄は磁氣變態をしない。

第 5 圖 導磁率對真空加熱温度の關係



CO 瓦斯還元試料には多少炭化物及び遊離炭素の存在を認め得べく 230°C ~ 270°C に於ける導磁率の變化はこの炭化物に起因するものならん。この點并に FeO の磁氣變態に關しては後日詳述すべし。

第 6 圖 還元試料真空加熱後導磁率對磁場の關係



第 4 圖 I は 350°C 250 分 CO 瓦斯還元せる場合の還元並びに冷却と導磁率の關係を示せるものにして既に前論文¹⁾に詳述せし故説明を省略する。

3. 真空加熱温度の影響 既に説明せし如く水素瓦斯還元試料を 500°C 以下にて真空加熱するも磁性の増加を示さないが、600°C 以上加熱する時は増加を示して居る。

西鞍山赤鐵礦 400°C 200 分 H_2 瓦斯還元試料及天然磁鐵礦を 650°C, 800°C, 1,000°C に夫々 1 時間真空加熱後導磁率を測定すれば第 5 圖の如くなる。(第 6 表 274 ガウスの項参照)

圖中 I は還元試料の場合、II, III は本溪湖燒富鐵、鞍山精鐵(第 9 表参照)の場合である。天然磁鐵礦は還元試料に比して真空加熱に依る導磁率の増加僅少である。650°C 真空加熱にて著しく増加を示し、以後の加熱に於ては増加僅少にて 1,000°C 以上は殆んど一定するものと考へられる。IV は本溪湖磁鐵礦の場合にて 700°C 以上は一定である。

鞍山赤鐵礦 400°C 200 分 H_2 瓦斯還元試料を 650°C, 800°C, 1,000°C に夫々 1 時間真空加熱後磁場の強さと導磁率の關係を求めれば第 6 圖及び第 6 表の如くなる。

第 6 表 還元試料真空加熱後導磁率對磁場の關係

種 別	磁場の強さ (ガウス)						導磁率 μ					
	55	109	164	219	274	328	55	109	164	219	274	328
西鞍山赤鐵礦 400°C 200 分 H_2 瓦斯還元試料	2.50	2.69	2.77	2.97	3.12	3.24	2.50	2.69	2.77	2.97	3.12	3.24
同上 650°C 1 時間真空加熱	2.84	3.07	3.23	3.47	3.56	3.58	2.84	3.07	3.23	3.47	3.56	3.58
同上 800°C 1 時間真空加熱	3.14	3.43	3.53	3.64	3.65	3.61	3.14	3.43	3.53	3.64	3.65	3.61
同上 1,000°C 1 時間真空加熱	4.54	4.44	4.28	4.17	3.99	3.86	4.54	4.44	4.28	4.17	3.99	3.86

1) 長谷川、後藤 鐵と鋼第十九年第八號

圖中 I は還元試料の場合、II, III, IV 夫々 650°C, 800°C, 1,000°C にて 1 時間真空加熱せし場合を示して居る。點線は推理により延長せるものである。

還元試料及び還元後 650°C 真空加熱試料の導磁率は磁場の強さを増すに従つて増加し、夫々 270 ガウス及び 220 ガウス以上は増加僅少になり夫々 350 ガウス及び 330 ガウス附近にて最大導磁率を示すものと考へられる。800°C 真空加熱の場合の導磁率は 180 ガウス迄は磁場の強さと共に急に増加し、270 ガウス附近にて最大値を示して居る。1,000°C 真空加熱せる場合の導磁率は磁場の強さ増加するに従ひ初は緩かに次第に急に減少し、還元試料加熱前とは逆の傾向を示して居る。この場合は 50 ガウス附近に導磁率最大の點ありて磁場の強さ増すに従つて減少して居るものと考へられる。

以上述べし如く導磁率對磁場の強さの關係曲線に於て最大導磁率を示す點が還元試料の場合は 350 ガウス附近、650°C 真空加熱せる場合は 330 ガウス附近、800°C 真空加熱せる場合は 270 ガウス、1,000°C 真空加熱の場合には 50 ガウス附近にて真空加熱に依りて漸次左に移動して居るを見る。天然磁鐵礦の導磁率對磁場の強さの關係を見るに、V の如く 50 ガウス附近にて最大値を示し以後磁場の強さの増加に従つて急に減少して居る。前述せる如く還元試料の導磁率と磁場の強さの關係は真空加熱と共に漸次天然磁鐵礦のそれに近づく傾向を示して、1,000°C 真空加熱後は殆んど同様の傾向を示して居る。

還元試料は單純に Fe_3O_4 立方體とならず、後述する如く遊離 FeO 及び固溶 Fe 、 FeO 、 Fe_2O_3 を存在して居る（即ち種々の低級酸化

物を含有する事となる）故に導磁率も少く第 6 圖 I の如き導磁率對磁場の強さの關係を示して居るが、真空加熱すれば酸素結合狀態整備されて Fe_3O_4 立方體となり導磁率を増加し、導磁率對磁場の強さの關係及び導磁率の値が天然磁鐵礦の場合に近づく、即ち還元試料も 1,000°C にて長時間真空加熱すれば天然磁鐵礦と同様の酸素結合狀態を示すに至り、大部分 Fe_3O_4 となり導磁率も同様の値を有するに至るものと考へられる。

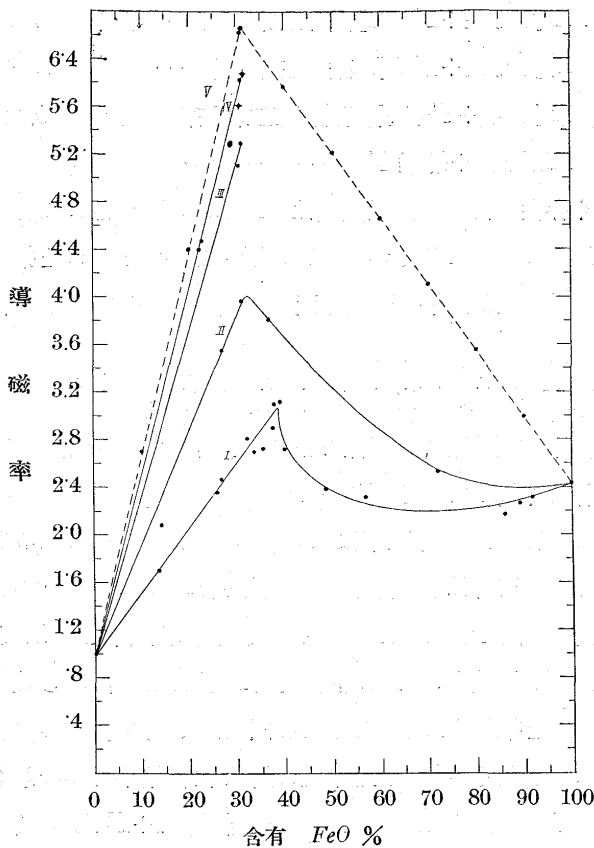
VII. 酸化鐵の含有 FeO と導磁率の關係

赤鐵礦を H_2 瓦斯、石炭瓦斯、 CO 瓦斯にて還元して得たる酸化鐵及び天然磁性酸化鐵の導磁率を測定して導磁率と含有 FeO との關係を求むれば第 7 表及び第 7 圖の様になる。

圖中 I は還元試料の場合、II は還元試料 650°C、真空加熱の場合、III は天然磁鐵礦還元酸化處理せる場合、IV は天然磁鐵礦の場合、V は Fe_2O_3 及び FeO は全部化合して Fe_3O_4 となり、殘剩の Fe_2O_3 、 FeO は遊離狀態に存在する理論の場合を考へ、その導磁率を FeO 及び Fe_3O_4

第 7 表 酸化鐵含有 FeO と導磁率の關係

種 別	分析結果				組合結果			μ
	全鐵	金屬鐵	Fe_2O_3	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3	FeO	
黃梅山赤鐵礦 350°C 90 分 H_2 瓦斯還元	69.75	0.47	84.32	13.26	72.75	54.83	—	1.70
同 400°C 90 分 H_2 瓦斯還元	71.36	0.61	72.79	25.52	82.25	16.06	—	2.36
同 上	71.92	0.45	72.85	26.40	85.08	14.17	—	2.49
黃梅山赤鐵礦 400°C 250 分 H_2 瓦斯還元	71.61	1.00	65.29	32.10	94.65	—	2.74	2.81
西鞍山赤鐵礦 400°C 100 分 H_2 瓦斯還元	71.38	2.19	61.67	33.53	89.42	—	5.78	2.70
黃梅山赤鐵礦 350°C 680 分 H_2 瓦斯還元	71.79	1.31	61.98	35.42	89.42	—	7.56	2.73
同 400°C 645 分 H_2 瓦斯還元	72.51	5.08	54.59	37.63	79.15	—	13.07	3.10
西鞍山赤鐵礦 450°C 石炭瓦斯還元	71.40	2.07	57.49	37.50	83.35	—	11.62	2.90
同 400°C 200 分 H_2 瓦斯還元	71.68	2.23	56.10	38.87	81.34	—	13.62	3.12
同 400°C 160 分 石炭瓦斯還元	71.18	1.64	55.19	39.80	80.20	—	14.97	2.72
同 400°C 80 分 CO 瓦斯還元	71.72	1.42	46.72	48.40	67.74	—	27.40	2.39
同 350°C 250 分 CO 瓦斯還元	74.04	1.56	7.99	86.05	11.59	—	82.45	2.18
同 350°C 300 分 CO 瓦斯還元	73.70	4.38	—	89.18	—	—	89.18	2.27
同 350°C 120 分 CO 瓦斯還元	71.74	2.34	35.43	56.63	51.37	—	40.68	2.32
同 400°C 250 分 CO 瓦斯還元	73.02	2.10	2.60	91.60	3.77	—	90.43	2.32
還元試料真空加熱：—								
黃梅山赤鐵礦 350°C 90 分 H_2 瓦斯還元	70.83	0.38	85.23	13.94	44.94	54.23	—	2.08
同 400°C 90 分 H_2 瓦斯還元	71.90	0.27	72.79	26.66	85.91	13.54	—	3.55
同 400°C 240 分 H_2 瓦斯還元	71.79	0.20	68.08	30.85	93.68	—	0.24	3.97
鞍山赤鐵礦 400°C 200 分 H_2 瓦斯還元	71.69	0.82	60.69	36.56	87.99	—	9.26	3.81
同 350°C 120 分 CO 瓦斯還元	73.48	1.73	22.78	71.75	33.02	—	61.51	2.53
天然磁鐵礦：—								
本 溪 湖 磁 鐵 礦	71.85	—	68.46	30.84	99.26	—	0.04	5.83
大 嶺 溝 磁 鐵 礦 (精 礦)	63.98	—	66.36	22.60	72.83	16.13	—	4.47
大 嶺 溝 磁 鐵 礦 (精 礦)	61.71	—	63.78	22.00	70.90	14.88	—	4.40
本溪湖磁鐵礦 700°C 真空加熱	71.89	—	68.46	30.89	99.26	—	0.09	6.23
天然磁鐵礦還元、酸化處理せる場合：—								
鞍 山 精 礦	72.26	—	68.93	30.94	99.71	0.16	—	5.30
本 溪 湖 燒 富 礦	71.92	—	68.93	30.50	98.29	1.14	—	5.11
鞍 山 精 礦 1,000°C 真空加熱	72.18	—	63.36	31.35	99.12	—	0.59	5.88
本溪湖燒富礦 1,000°C 真空加熱	71.94	—	68.74	30.70	98.93	0.51	—	5.61

第7圖 酸化鐵の含有 FeO と導磁率の關係

の導磁率より (2) 式により計算して得た第8表の値を圖示せるものである。即ち V の場合は $Fe_3O_4-Fe_2O_3$ 及び

第8表 理論的結合状態に於ける含有 FeO と導磁率の關係				とせる場合にして	
全 FeO %	理論的組成			導磁率 μ	
	Fe_3O_4	FeO	Fe_2O_3		
10	32.2	—	67.8	2.70	最初直線的に導磁率を増加し、31% FeO 即ち全部 Fe_3O_4 立方體を形成する時に最大導磁率を示し、以後
20	64.4	—	35.6	4.40	
30	100.0	—	—	6.27	
40	87.0	13.0	—	5.77	% FeO 即ち全部 Fe_3O_4 立方體を形成する時に最大導磁率を示し、以後
50	72.5	27.5	—	5.21	
60	58.0	42.0	—	4.63	
70	43.5	56.5	—	4.10	成する時に最大導磁率を示し、以後
80	29.0	71.0	—	3.55	
90	14.5	85.5	—	2.99	
100	—	100.0	—	2.43	

FeO 量の増加と共に直線的に減少して居る。之れ假想線である。

還元試料の導磁率對含有 FeO の關係は理論の場合と趣を異にし、圖中 I の如く最初直線的に導磁率を増加し 38% FeO にて最大導磁率を示し以後 FeO の増加と共に急に減少し、70% FeO 附近にて最小値を示し、以後再び少し増加して居る。還元試料を真空加熱する時は II の如く變化す。即ち還元試料にては一部 Fe_2O_3 , FeO は遊離又は固溶體として存在し磁性を示さざるも、加熱により酸素結合状態整備され Fe_3O_4 の立方體を得るが故である。導

磁率最大點は I に於ては FeO 38%、II に於ては 32%、III, IV は 31% にて漸次理論の場合の 31% に接近し、導磁率の最大値も漸次増大して居る。

天然磁鐵礦にては固溶體 [$Fe_2O_3+Fe_3O_4$], [$Fe_3O_4+Fe_2O_3$], [Fe_3O_4+FeO] を考へ得べくこの固溶體の爲めに IV の如く同じ FeO 含有量に對して V の場合より低き導磁率を示して居る。

鞍山精礦及び本溪湖燒富礦は共に還元酸化處理せるものにして天然磁鐵礦より導磁率少く III の如くなり、天然磁鐵礦と還元試料の中間の傾向を示して居る。天然磁鐵礦を 700°C 真空加熱すれば固溶體は解離作用を起し理論的結合状態を示すに至り導磁率對含有 FeO の關係は V に接近するも、天然磁鐵礦を還元酸化處理せるものは種々複雑なる結合状態を示し 800°C 加熱にても理論的状态を示さず、加熱により漸次接近して 1,000°C 加熱後は天然磁鐵礦の直線 IV の上へ乗る様になる。

酸化鐵の導磁率對含有 FeO の關係は理論的の全部 Fe_3O_4 立方體を形成すれば V の如く變化すべきであるが、一般に天然磁鐵礦及び還元試料に於ては單純に Fe_3O_4 立方體をなさず次章にて詳述する如く種々の固溶體を形成し、分析組合上の Fe_3O_4 % より著しく導磁率小にして還元試料は 38% FeO の場合、天然磁鐵礦は 31% FeO にて最大導磁率を示して理論の場合とは趣を異にして居るが、これを 650°C 以上真空加熱すれば固液體は解離作用を起し Fe_3O_4 立方體を形成して導磁率を増し、漸次理論の場合 V に接近する傾向を示して居る。

VIII. 酸素結合状態と固溶體

酸化鐵の存在し得る状態を擧ぐれば次の如し。

天然完全化合物系

1. Fe_2O_3 非磁性斜方晶系
2. Fe_3O_4 磁性正方晶系

天然固溶體系

3. [$Fe_2O_3+Fe_3O_4$] 非磁性斜方晶系
4. [$Fe_3O_4+Fe_2O_3$] 磁性正方晶系 Martite

還元により生ずる固溶體系

5. [Fe_3O_4+FeO] 磁性正方晶系
6. [Fe_2O_3+FeO] 非磁性斜方晶系
7. [$FeO+Fe_3O_4$] 弱磁性正方晶系
8. [Fe_3O_4+Fe] 磁性方晶系

9. $[FeO + Fe]$ 弱磁性正方晶系10. $[Fe + FeO]$ 磁性正方晶系

天然單體として考へ得る酸化状態

11. Fe_2O_3 ; Fe_3O_4

還元により單體として考へ得る酸化状態

12. Fe_3O_4 ; Fe_2O_3 ; FeO 13. $Fe_3O_4 - FeO$ 低級酸化物14. $FeO - Fe$ 低級酸化物

還元後真空加熱により固溶體より分離し得る單態

15. Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 ; FeO . 磁性正方晶系

本實驗の結果酸化鐵の化合状態を次の如く推論し得る。

磁鐵礦と名付けらるゝも必ずしも純 Fe_3O_4 と限らず固溶體 $[Fe_2O_3 + Fe_3O_4]$, $[Fe_3O_4 + Fe_2O_3]$, $[Fe_3O_4 + FeO]$ を含有する。何となれば真空加熱に依り導磁率を増加し、又磁場對導磁率曲線を變化する事より明かである。本溪湖磁鐵礦は本實驗にて得られた最純試料で、更に $700^\circ C$ 真空加熱せるものは最も安定せる酸素結合状態である。本實驗にて得られたる結果天然磁鐵礦の本質は次の如きものとなる。

試料分析結果 全鐵 71.89 Fe_3O_4 99.26

最大導磁率 55 ガウス磁場にて 8.12

274 ガウス磁場に於ける導磁率 6.23

鞍山精礦、本溪湖燒富礦は大部分 Fe_3O_4 の結合状態にあるは明かなるも還元及び酸化處理により一部結合状態變化せる爲導磁率を減少して居る。之等を對照して存在を推理し得る。

Fe_2O_3 と FeO は化合する時完全に Fe_3O_4 を形成するも、

Fe_3O_4 磁性正方晶系 $\rightarrow Fe_2O_3 + FeO$

$\rightarrow [Fe_2O_3 + Fe_3O_4]$ 非磁性斜方晶系……………(1)

$\rightarrow [Fe_3O_4 + Fe_2O_3]$ 磁性正方晶系……………(2)

$\rightarrow [Fe_3O_4 + FeO]$ 磁性正方晶系……………(3)

$\rightarrow [FeO + Fe_3O_4]$ 弱磁性正方晶系……………(4)

$\rightarrow Fe_3O_4 + \text{遊離 } FeO$ ……………(5)

の如く存在し得。天然磁鐵礦は(1)(2)(3)の形にて存在し還元酸化處理せるものは(4)の形をも存するものと推理し得。 FeO は不安定なれば天然状態にては遊離 FeO は存在し得ず。

本溪湖磁鐵礦、鞍山精礦、本溪湖燒富礦は何れの場合も分析組合結果は殆んど同様であるが、(第9表參照)導磁率は著しく異つて居る。

これは磁鐵礦の導磁率は Fe_3O_4 磁性正方晶系に依るものにして前三者は皆酸素結合状態を異にし、この Fe_3O_4 の量異つて居る爲である。即ち Fe_3O_4 の導磁率を6.27として天然磁鐵礦中の Fe_3O_4 量を(2)式により計算し酸素結合状態を推理すれば第9表の如くなる、即ち何れの場合も表に示す如く Fe_3O_4 立方體の量は組合結果より少なく殘剩の FeO 及び Fe_2O_3 は固溶體 $[Fe_2O_3 + Fe_3O_4]$ 及び $[Fe_3O_4 + FeO]$ として存在するものと推理される。600°C 以上真空加熱する時はこの固溶體解離作用を起し、強磁性 Fe_3O_4 立方體を形成し磁性を増加して居る。

本溪湖磁鐵礦は $700^\circ C$ 以上真空加熱するも導磁率殆んど變化なく、 $700^\circ C$ にて全部 Fe_3O_4 に結合するものと推理される。而して鞍山精礦及び本溪湖燒富礦は $650^\circ C$ 真空加熱にて固溶體 FeO 及び Fe_2O_3 の一部分 Fe_3O_4 に結合するのみにて加熱溫度上昇につれ漸次結合して磁性を増し $1,000^\circ C$ にても尙多少 FeO 及び Fe_2O_3 を固溶體として殘存して居るものと推理される。前述せし如く $1,000^\circ C$

第9 天然磁鐵礦及び還元試料酸素結合状態

種 別	分析結果				組合せ結果			推理せる結合状態				導磁率 μ
	全鐵	金屬鐵	FeO	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3	Fe_3O_4	固溶 FeO	固溶 Fe_2O_3	Fe_3O_4	遊離 FeO	
本溪湖精礦	71.85	—	30.84	68.46	0.04	—	99.26	2.40	5.24	91.65	—	5.83
同 上 $700^\circ C$ 真空加熱	71.89	—	30.89	68.46	0.09	—	99.26	0.09	—	99.26	—	6.23
同 上 $1,000^\circ C$ 真空加熱	72.03	—	31.17	68.34	0.42	—	99.04	0.42	—	99.04	—	6.20
鞍山精礦	72.26	—	30.94	68.93	—	0.16	99.71	5.62	12.63	81.59	—	5.30
同 上 $800^\circ C$ 真空加熱	72.22	—	31.12	68.67	0.23	—	99.56	3.39	7.03	89.37	—	5.71
同 上 $1,000^\circ C$ 真空加熱	72.18	—	31.35	68.36	0.59	—	99.12	2.62	4.49	92.60	—	5.88
本溪湖燒富礦	71.92	—	30.50	68.93	—	1.14	98.29	5.68	15.76	77.99	—	5.11
同 上 $650^\circ C$ 真空加熱	71.80	—	30.97	68.24	0.27	—	98.94	5.59	11.84	81.78	—	5.31
同 上 $1,000^\circ C$ 真空加熱	71.94	—	30.70	68.74	—	0.51	98.93	3.53	8.40	87.48	—	5.61
鞍山赤鐵礦 $400^\circ C$ 200分 H_2 還元	71.68	2.23	38.87	56.10	13.62	—	81.34	12.28	31.24	36.05	15.40	3.12
同 上 $1,000^\circ C$ 真空加熱	72.44	0.95	41.40	56.21	16.11	—	81.50	23.80	17.07	56.74	—	3.99
鞍山赤鐵礦 $350^\circ C$ 300分 CO 瓦斯還元	73.70	4.38	89.18	—	89.18	—	—	—	—	—	—	2.27
同 上 $700^\circ C$ 真空加熱	80.84	20.13	78.10	—	78.10	—	—	—	—	—	—	3.00

にては多少 Fe_2O_3 分解する故、これを避ける爲 1,000°C 以下にて長時間加熱すれば鞍山精鑛、本溪湖燒富鑛の場合も固溶體 FeO 、 Fe_2O_3 が全部結合して Fe_3O_4 となるべきである。

次に還元試料の酸素結合状態を考へる、松原氏³⁾は Fe_2O_3 の微細なる粉末を反應室に入れ、CO 瓦斯を密封して一定温度に長時間反應を起さすれば最初 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の固溶體成生し酸化鐵中の酸素の量 800°C の時 28% (Fe_3O_4 は酸素量 27.6%) に減少すれば FeO が出來て固溶し遂に FeO が相をなすに至り、 FeO は Fe_3O_4 を飽和しここに FeO 中の Fe_3O_4 固溶體と Fe_3O_4 中に於ける FeO 固溶體が共存し Fe_3O_4 が次第に減少し遂に固體相は FeO 中に於ける Fe_3O_4 飽和固溶體のみとなり逆に Fe が出來て FeO を以て飽和した Fe と FeO を以て飽和した FeO との二種の固溶體が存在し FeO が次第に減少し遂に Fe 中に於ける FeO 飽和固溶體のみとなり、これより後は FeO が次第に Fe に變ると述べて居る。

本實驗は H_2 瓦斯、CO 瓦斯氣流中にて還元せし場合にて上の場合とは趣を異にするも、低温度にて部分的に上の事柄が起るものにして還元の初に於ては $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ の變化起り、一部 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の變化進行しても FeO は大部分 Fe_3O_4 に固溶され磁性は主に $[Fe_3O_4 + FeO]$ 固溶體及び遊離 FeO に依るものにして、この Fe_3O_4 量が最大に達する迄は導磁率は含有 FeO の増加に従ひ第 7 圖の曲線 I に示す如く直線的に増加するが、更に FeO 増し一部分固溶體 $[FeO + Fe_3O_4]$ を形成するに至れば導磁率は急に減少し、 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の變化進行して FeO 更に増せば Fe_3O_4 は全部固溶され曲線 I に示す如く導磁率最小を示し、以後固溶 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の變化起り FeO 増加し導磁率は少し増加するものと推理される。即ち圖中直線部分は固溶體 $[Fe_2O_3 + Fe_3O_4]$, $[Fe_3O_4 + Fe_2O_3]$, $[Fe_3O_4 + FeO]$ 及び遊離 FeO より成り、曲線部分は固溶體 $[Fe_3O_4 + FeO]$, $[FeO + Fe_3O_4]$, $[FeO + Fe]$ より成ることを示して居る。650°C 以上真空加熱すればこれら固溶體が解離作用を起し理論的磁性を示し導磁率増加し最大導磁率を示す FeO % 減じ 32% になる、更に加熱すれば順次理論の場合 V に接近すべきである。

以上の事柄より明かなる如く各種還元にて得られる酸化鐵の状態は常温にては固溶體 $[Fe_2O_3 + Fe_3O_4]$, $[Fe_3O_4 + Fe_2O_3]$, $[Fe_3O_4 + FeO]$, $[FeO + Fe_3O_4]$, $[FeO + Fe]$ 及び遊離 FeO の如きものと云ひ得。 FeO 以下の低級酸化物も亦還元の場合は存在し得るも $Fe_{10}O_9$ 及び $Fe_{10}O_8$ の如き低級酸化物は $Fe \cdot 9(FeO)$ 及び $2Fe \cdot 8(FeO)$ の如き

ものに分解さるべきものに過ぎぬ、換言すれば FeO 中に鐵分を固溶體として存するもので又反對に鐵中に FeO を固溶體として存するものである。本實驗の場合は還元鐵極めて少き爲め FeO 側を主體となし得る。

Fe_2O_3 の導磁率は 1 なる爲前述多數の實驗に得らるゝ導磁率値は Fe_3O_4 及び FeO の混合導磁率である。

酸化鐵の形は、

$$x Fe_2O_3 \cdot y FeO \text{ 即ち } x Fe_3O_4 \cdot (y-x) FeO \\ \text{或は } Fe_{(2x+y)} O_{(3x+y)}$$

の如く歸着する。

$x=1, y=1$ の場合には Fe_3O_4 となり

$x>y$ の場合には低還元

$x<y$ の場合には過剰還元となる。

高温度にて FeO は Fe_2O_3 と完全化合物を作り、過剰 FeO は固溶體に存在し冷却により Fe_3O_4 は分解する事なく FeO は 220°C にて一部遊離状態となる事は前實驗にて確め得た。又化合物状態にある Fe_3O_4 は 600°C に於て磁氣變態を表はす事に依り區別し得る。之等導磁率の變化は夫々存在量により變化する事も前述の諸點により示されて居る。

FeO の導磁率は前述せる組織的實驗により 2.43 なる事證明せらるゝが故に之等の理論を總括して處理試料の酸化鐵の結合状態を決定すれば第 9 表の如くなる。第 9 表は還元試料の導磁率は遊離 FeO 及び Fe_3O_4 に依るものとして FeO 及び Fe_3O_4 の導磁率より (3) 式により計算した結果である。400°C H_2 瓦斯還元試料に就き計算例を示せば次の如し。

この場合遊離 FeO は後述する如く 15.4% となる故、 Fe_3O_4 として存在すべき量を $x\%$ とすれば (3) 式より

$$(6.27-1) \frac{x}{100} + (2.43-1) \cdot \frac{15.4}{100} + 1 = 3.12 \\ x = 36.05\%$$

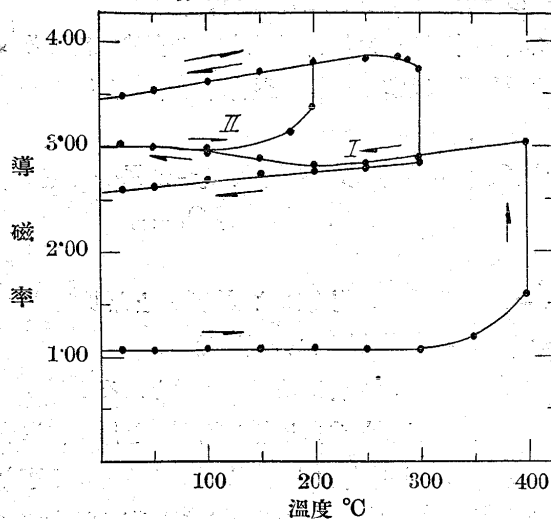
即ち H_2 瓦斯還元試料中に Fe_3O_4 立方體をなす部分は 36.05% にして分析組合結果の Fe_3O_4 量に比し著しく少く、後述する如く 15.4% FeO は遊離状態に存在し殘剩の FeO 及び Fe_2O_3 は固溶體 $[Fe_2O_3 + Fe_3O_4]$ 及び $[Fe_3O_4 + FeO]$ として存在するものと推理し得。

1,000°C 真空加熱の場合を見るに分析組合結果は殆んど變化なきも磁性は著しく増加して居る。即ち真空加熱により固溶體は解離作用を起し Fe_3O_4 立方體を形成し磁性を増加するものと推理される。従つて Fe_3O_4 立方體増加し遊離 FeO は再び固溶するものと考へられる。この爲めに導磁率對磁場の強さの關係が第 6 圖に示す如く天然磁鐵鑛と同傾向を示すに至るのである。何れの場合も Fe は FeO と固溶して居るものと考へられる。

³⁾ 松原厚 木曜會誌 第三卷 第五號。

H_2 瓦斯還元試料を冷却すれば第8圖¹⁾Iの如く最初は導磁率を直線的に減少し 200°C より再び増加し、酸化す

第8圖 還元試料酸化と導磁率の關係
鞍山赤鐵礦 400°C 200分 H_2 瓦斯還元



れば圖中曲線 II の如く導磁率を増加して居る。この現象を冷却の際 200°C にて FeO 遊離し酸化の際 200°C 附近にて弱磁性 $FeO \rightarrow$ 強磁性 Fe_3O_4 の變化起るに依るものとして FeO 及び Fe_2O_3 の導磁率より數字的に説明すれば次の如くなる。

還元試料を冷却する際 200°C より常溫迄に増加せし導磁率は $3.04 - 2.82 = 0.22$

この増加量を FeO の分離に依るものと假定すれば FeO 量は

$$1 \times \frac{0.22}{2.43 - 1} \times 100 = 15.4\%$$

200°C にて酸化して全部 Fe_3O_4 にあると假定すれば

$$15.7 \times \frac{232}{216} = 16.5\%$$

16.5% Fe_3O_4 の増加に對する導磁率の増加量は Fe_3O_4 の導磁率を 6.27 とすれば次の如くなる。

$$(6.27 - 1) \times 0.165 = 0.87$$

還元試料を酸化する際の導磁率の増加量は實驗にては 0.97 にて上の値に近きを見る。即ち還元試料には 15.4% の FeO が遊離状態に存在しこれが酸化して既に前報告に述べし如く弱磁性 $FeO \rightarrow$ 強磁性 $Fe_3O_4 \rightarrow$ 強磁性 Fe_2O_3 の變化をなし導磁率を増加するものと推理し得る。

CO 瓦斯還元試料は一部炭化物及び遊離炭素を存在するも大部分 FeO にて金屬鐵及び Fe_3O_4 は FeO に固溶して居るものと考へられる、 CO 瓦斯 350°C 120 分還元試料には固溶體 [$Fe_3O_4 + FeO$], [$FeO + Fe_2O_3$] が存在するものと推理されるが、更に還元を續行すれば漸次 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の變化進行して 300 分還元後は固溶體 [$FeO + Fe_3O_4$] のみとなる。眞空加熱すれば炭化物及び一部 FeO は分解して金屬鐵を増加し、金屬鐵は遊離するに至る。

IX. 總 括

以上の結果を紙括すれば次の如くなる。

(I) 導磁率の測定には彈動電流計法を用ひ試料充填密度を 2.65 gr/cm^2 とし、磁場の強さは 274 ガウスとした。

(II) 各種磁鐵礦及び人工 Fe_3O_4 に就き導磁率を測定して磁鐵礦 (Fe_3O_4 立方體) の導磁率を 6.27 と決定した。

(III) 天然赤鐵礦を CO 瓦斯還元して FeO に富む試料を作り FeO の導磁率を測定して 2.43 を得た。

(IV) 天然磁鐵礦及び還元して得たる各種酸化鐵の導磁率の關係を求むれば第2圖の様になる。

(V) 天然磁鐵礦及び還元試料の眞空加熱溫度と導磁率の關係は第5圖の如くなり、650~700°C 眞空加熱にて急に増加しそれ以上は溫度と共に徐々に増し、本溪湖磁鐵礦は 700°C 以上一定になる。而して還元試料は天然磁鐵礦より加熱による導磁率の増加大である。

(VI) 天然磁鐵礦及び還元して得たる 氧化物を 650°C 以上眞空加熱すれば導磁率を増加する。

(VII) Fe_3O_4 は 59~600°C にて磁氣變態を示すも、 FeO は 700°C 迄眞空加熱するも磁性の變化を示さない。

(VIII) H_2 瓦斯還元試料を 650°C, 800°C, 1,000°C にて夫々1時間眞空加熱すれば導磁率對磁場の關係は第6圖の如くなり溫度の上昇に従ひ漸次天然磁鐵礦に接近して居る。

(IX) FeO 及び Fe_2O_3 が完全に Fe_3O_4 を形成し殘剩の FeO , Fe_2O_3 は遊離状態に存在するものとせる理論的場合の導磁率と含有 FeO の關係は第7圖の曲線 (V) の如く 31% FeO にて最大導磁率を示しそれを境にして増減して居る。

(X) 天然磁鐵礦及び各種還元にて得たる酸化鐵及び同上眞空加熱せるものの導磁率對含有 FeO の關係は第7圖曲線 I, II, IV. の如くにて還元にて得たる酸化鐵は 38% にて最大導磁率を示し理論の場合と趣を異にして居るが眞空加熱すれば漸次理論の場合に接近する事を示してゐる。

(XI) 天然磁鐵礦及び H_2 及び CO 瓦斯還元にて得たる酸化鐵の酸素結合状態を FeO 及び Fe_3O_4 の導磁率を基礎とし、前述諸關係を参照して推理すれば第9表の如くなる。即ち FeO 及び Fe_2O_3 は一部分 Fe_3O_4 立方體にて存在し殘剩の FeO , Fe_2O_3 は固溶體 [$Fe_2O_3 + Fe_3O_4$], [$Fe_3O_4 + Fe_2O_3$], [$Fe_3O_4 + FeO$], [$FeO + Fe_3O_4$], [$FeO + Fe$] 及び遊離 FeO として存在して居る。眞空加熱すればこれら固溶體が解離作用を起して Fe_3O_4 立方體をなし磁性を増加する。

本文は工學博士長谷川熊彦先生の御懇篤なる御指導によりたるものにして、ここに厚く感謝する次第である。

¹⁾ 長谷川、後藤 鐵と鋼 第十九年 第八號。