

## 酸化鐵還元のX線的研究

山 本 信 公\*

## 目 次

I. 緒 言。II. 還元装置。III. 試 料。IV. X線装置。  
V. X線写真より測定せる結果。VI.  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$  及  
 $Fe$ の反射面と線間距離との関係。VII. 還元中に各種酸  
化鐵の發生し消失する状態。VIII. 還元の途中に於ける  
各種酸化鐵の格子常數の變化。IX. 結 論。

〔附實驗〕各種鑛石の Magnetite, Reduced.

Magnetite の比較

## I. 緒 言

從來鐵鑛石の還元については色々の方面から研究され還元の進む状態が非常に明らかにされたが、本實驗に於ては還元の途中において原子配列が如何に變化してゆくかを調べたのである。即ち純酸化鐵( $Fe_2O_3$ )の粉末を水素にて還元し  $Fe_2O_3$  より  $Fe$  の間の還元度の種々異つた試料を作りそれ等のX線粉末写真をとり  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$ ,  $Fe$  の結晶が、何時發生しその結晶が如何に變化し新しい酸化鐵或は鐵と置き換つてゆくかを調べ又還元の途中に於て各種酸化鐵の結晶が原子格子に如何なる内力を受けてゐるかを調べた。

又一般鑛石の還元の難易は多くの理由によるが、鑛石により原子配列状態に多少の相異がありこれも理由になるのではないかと考へ附屬實驗として磁鐵鑛はそのまゝ粉末にし赤鐵鑛は細粉にして還元し  $Fe_3O_4$  の成分となしこれ等の粉末写真をとり色々の鑛石の  $Fe_3O_4$  原子格子常數の比較を行つた。

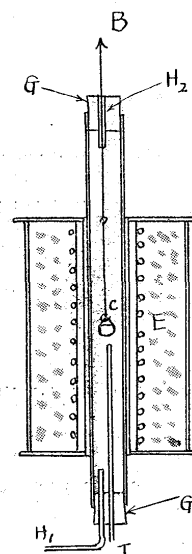
## II. 還 元 装 置

還元装置(第1圖) E—電氣爐 T—熱電對、C—試料皿 R—磁製反應管、B—熱天秤に吊す針金、G—ゴム栓、 $H_1$ —水素瓦斯入口、 $H_2$ —反應瓦斯廢氣口にて6mm 徑のガラス管中央に試料皿を吊す針金を通す。

\*住 友 製 鋼 所

熱天秤 初め還元の途中に於ける還元速度の變化状態を

第 1 圖



調べた爲め熱天秤を用ひた。熱天秤は電磁力を應用したものを用ひ zero-method により測定した。

X線写真用試料を取る時には爐を冷却する際に還元の戻のを完全に防ぐため還元程度が目的の所迄達した時に冷却し初め水分を完全に追出して後試料皿を吊せる針金を熱天秤より取外して試料を爐内に入れたまゝ爐頂細ガラス管にゴム栓をした。室温になれるものを再び水素氣流中で秤量し常溫になる迄に起つた重量變化を測定して還元の程度を明らかにした。還元して出來

た試料は乾燥したガラス管に手早く爐より取出して入れガラス管を封じて保存した。還元溫度は  $450^{\circ}C$  を標準とし送る水素瓦斯量は  $10l/hr$  を標準量とした。

## III. 試 料

還元を用ひた試料は化學用純酸化鐵にて化學的に精製せるもの故非常に微細にして大きさは一定と見做し得。

還元の一回使用量は  $0.3\text{ gr}$  を取つた。試料皿の中の試料の深さは  $1\text{ mm}$  故還元は全部均一に起れるものと考へられる。

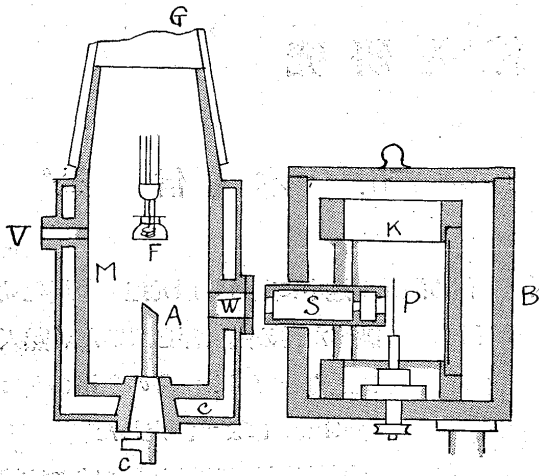
還元して作つたX線写真用試料の種類は還元された100分率で示せば 10% 11% 28% 40% 49% 58% 62% 72% 89% 95% この他に純  $FeO$  (33%に相當す) 及純鐵粉末を得た。

## IV. X 線 装 置

S-C 型金屬X線管球(第2圖左)志村先生の考案せられたものである。

V—水銀ポンプに連結す M—金屬管球 G—Cathode

第 2 圖



glass F—filament W—Al 鉑の窓 A—純鐵を蠟付けした anti-cathode C—冷却水 S—S 型粉末結晶用 camela.

志村先生の考案せられた粉末寫眞のみに用ふる camela である。

K—圓壙狀 camela で試料に中心が合ふ様に据付が出来てゐる。P—試料は下部小プレーにより廻轉さす。

B—camela はBの箱に入れX線の散亂せるものを吸収さす。

Slit 平行X線のみを試料に與へるために Slit を用ふ。

この裝置に依れば對陰極と試料との間を 12 cm. に單縮が出来するため調子よく自己整流する時 40,000volt, 5m.amp にて簡單なるものは約 40 分間にて鐵線による細密粉末寫眞をとることが出来る。

實驗に使用した Kasette の直徑は鐵粉末を鐵線にて寫眞を撮り求めた。

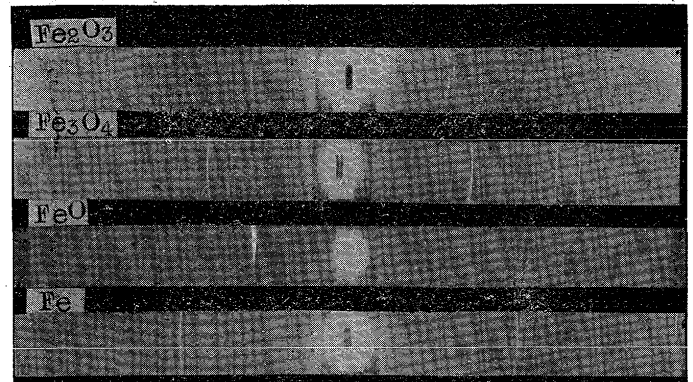
X線粉末寫眞の試料取付はガラス管に封じ込んでおいた試料を寫眞をとる際にガラス管を毀して取り出し酸化を防

ぐため時計油にて練り毛細ガラス管の表面に綺麗に付け試料臺に取付る。Slit と試料の位置の調節を得たる後鐵の特殊X線を與へて寫眞をとる。

## V. X線寫眞より測定せる線間距離の結果

上述の如くして露出したX線寫眞の代表的なものは第 3 圖の如し。

第 3 圖



寫眞より測定せる線間距離の結果は第 1 表の如し。

## VI. $Fe_3O_4$ , $FeO$ 及 $Fe$ の反射面と線間距離との關係

$Fe_3O_4$  の原子構造 ( $MgO_4$ )  $Al_2$  型の立方體で Space group は  $O_h^7$  原子格子は面心立方體をなす。格子常數は  $a=8.37\text{\AA}$

$FeO$  の原子構造  $NaCl$  型の立方體 (Space group. は  $O_h^4$ , 或は  $O_h^5$ ) で、原子格子は面心立方體をなす。格子常數は  $a=4.29\text{\AA}$

$Fe$  の原子構造 體心立方體で Space group は  $O_h^2$  格子常數は  $a=2.87\text{\AA}$  これらの事實より反射面と線間距離との關係を求むれば

第 1 表

| 還元率  | 10%  | 11%  | 23%  | 30%   | 33%   | 40%   | 49%   | 58%   | 62%   | 72%   | 89%   | 95%   | 100%  |
|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 線間距離 | 4.10 | 4.11 |      |       |       |       | 4.85  | 4.87  | 4.86  |       |       |       |       |
|      | 4.78 | 4.85 | 4.85 | 4.85  | 4.85  | 4.90  | 5.55  | 5.55  | 5.45  | 5.52  | 5.50  | 5.48  | 5.40  |
|      |      |      | 5.72 | 5.62  | 5.62  | 5.72  |       | 5.72  | 5.67  | 5.70  |       |       |       |
|      | 5.89 | 5.92 | 5.90 |       |       |       | 6.16  | 6.13  | 6.07  | 6.12  | 6.12  | 6.10  | 6.03  |
|      | 7.40 |      | 6.12 |       |       | 6.41  |       |       |       |       |       |       |       |
|      | 7.91 | 7.92 | 7.90 | 8.31  | 8.31  | 8.42  |       | 8.40  | 8.35  |       |       |       |       |
|      | 8.74 | 8.74 | 8.72 | 8.98  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      |      |      |      | 10.20 | 10.18 | 10.22 | 9.12  | 9.08  | 9.02  | 9.08  | 9.07  | 9.05  | 8.95  |
|      |      |      |      |       | 10.78 | 10.85 |       |       |       | 10.38 | 10.38 | 10.28 |       |
|      |      |      |      | 11.80 |       | 11.92 | 11.94 | 11.89 | 11.85 | 11.87 | 11.87 | 11.85 | 11.75 |

第 2 表

| 還元率                | 10%                                                                                   | 11%<br>( $Fe_3O_4$ )                 | 23%                                  | 30%                                  | 33%<br>( $FeO$ )                     | 40%                            | 49%                          | 58%                          | 62%                          | 72%                          | 89%                          | 95%                                    | 100%<br>( $Fe$ ) |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|------------------|
| $Fe_3O_4$ の<br>反射面 | 022<br>113<br>004<br>224<br>044                                                       | 4'10<br>4'86<br>5'89<br>7'40<br>8'74 | 4'11<br>4'85<br>5'92<br>7'90<br>8'72 | 4'84<br>4'84<br>5'90<br>7'90<br>8'98 | 4'85<br>4'85<br>5'90<br>7'90<br>8'98 | 4'90<br>4'85<br>4'87<br>4'86   | 4'85<br>4'87<br>4'86         | 4'87<br>4'86                 | 4'86                         |                              |                              |                                        |                  |
| $FeO$ の<br>反射面     | 002<br>113<br>222                                                                     |                                      | 5'72<br>8'40                         | 5'62<br>8'31<br>10'20                | 5'62<br>8'31<br>10'18<br>10'72       | 5'72<br>8'42<br>10'22<br>10'85 |                              | 5'72<br>8'40<br>8'35         | 5'67<br>5'70                 |                              |                              |                                        |                  |
| $Fe$ の<br>反射面      | 110( $K_\beta$ )<br>110( $K_\alpha$ )<br>200<br>211( $K_\beta$ )<br>211( $K_\alpha$ ) |                                      |                                      |                                      |                                      | 6'14<br>9'10                   | 5'55<br>6'16<br>6'13<br>9'08 | 5'55<br>6'13<br>6'07<br>9'02 | 5'45<br>6'12<br>6'12<br>9'08 | 5'50<br>6'12<br>6'12<br>9'07 | 5'48<br>6'10<br>6'10<br>9'05 | 5'40<br>6'03<br>8'95<br>10'28<br>11'75 |                  |

 $Fe$  の場合

2f (mm)

hkl

54'6

60'7

80'4

90'0

102'8

118'0

022 ( $K_\beta$ )022 ( $K_\alpha$ )200 ( $K_\beta$ )200 ( $K_\alpha$ )022 ( $K_\beta$ )022 ( $K_\alpha$ )

73'2

78'4

86'6

40'4

022 ( $K_\alpha$ )113 ( $K_\beta$ )113 ( $K_\alpha$ )222 ( $K_\beta$ )222 ( $K_\alpha$ )002 ( $K_\beta$ )002 ( $K_\alpha$ )113 ( $K_\beta$ )113 ( $K_\alpha$ )222 ( $K_\beta$ )222 ( $K_\alpha$ )002 ( $K_\beta$ )002 ( $K_\alpha$ )113 ( $K_\beta$ )113 ( $K_\alpha$ )222 ( $K_\beta$ )222 ( $K_\alpha$ )002 ( $K_\beta$ )002 ( $K_\alpha$ )113 ( $K_\beta$ )113 ( $K_\alpha$ )222 ( $K_\beta$ )222 ( $K_\alpha$ )002 ( $K_\beta$ )002 ( $K_\alpha$ )113 ( $K_\beta$ )113 ( $K_\alpha$ )222 ( $K_\beta$ )222 ( $K_\alpha$ )002 ( $K_\beta$ )002 ( $K_\alpha$ )113 ( $K_\beta$ )113 ( $K_\alpha$ )222 ( $K_\beta$ )222 ( $K_\alpha$ )

## VII. 還元中に各種酸化鐵の發生し

## 消失する状態

各種酸化鐵の反射面と線間距離との關係より第 1 表を  
 $Fe_3O_4$ ,  $FeO$  及  $Fe$  の夫々の爲めに生ずる線を分類すれ  
 ば第 2 表の如くなる。

第 2 表より  $Fe_3O_4$  の 113 面の反射による線は 62 %  
 還元されても消えてゐない事が分る。この面による反射が  
 消へる時には  $FeO$  の爲めに生ずる反射も殆んど同時に消  
 へてゐる。純粹と見做し得る  $FeO$  にも  $Fe_3O_4$  の線が出  
 てゐる。 $FeO$  は  $Fe_2O_3$  が、全部  $Fe_3O_4$  に還元される迄  
 は少しも表れてゐない。 $Fe$  は 30% 還元された時に既に  
 表れてゐる。

## VIII. 還元の途中に於ける各種酸化

## 鐵の格子常數の變化

測定せる線間距離より還元度の異なる種々の試料に付き  
 各種酸化鐵の格子常數を求むれば第 3 表の如し。

第 3 表 (1)

| $Fe_3O_4$ |              |         |                |              |     |      |  |
|-----------|--------------|---------|----------------|--------------|-----|------|--|
| 還元率       | カセット<br>(mm) | 2f (mm) | $\theta^\circ$ | $\sin\theta$ | hkl | a(Å) |  |
| 10%       | 60.6         | 48.6    | 22°42'         | 0.3859       | 113 | 8.30 |  |
|           |              | 79.1    | 36°57'         | 0.5997       | 115 | 8.37 |  |
|           |              | 87.4    | 40°51'         | 0.6541       | 404 | 8.65 |  |

| 還元率 | カセット<br>(mm) | 2f (mm) | $\theta^\circ$ | $\sin\theta$ | hkl | a(Å) |
|-----|--------------|---------|----------------|--------------|-----|------|
| 11% | 59'8         | 48'5    | 22'54'         | 0'3892       | 113 | 8'24 |
|     |              | 79'2    | 37'24'         | 0'6074       | 115 | 8'34 |
|     |              | 87'4    | 41'18'         | 0'6601       | 404 | 8'57 |
| 23% | 59'8         | 48'4    | 22'50'         | 0'3881       | 113 | 8'25 |
|     |              | 79'0    | 37'18'         | 0'6059       | 115 | 8'34 |
|     |              | 87'0    | 41'12'         | 0'6587       | 404 | 8'58 |
| 30% | 60'6         | 48'4    | 22'36'         | 0'3845       | 113 | 8'33 |
|     |              | 89'8    | 41'54'         | 0'6679       | 404 | 8'47 |
| 33% | 55'3         | 48'5    | 22'57'         | 0'3900       | 113 | 8'23 |
|     |              | 40'4    |                |              |     |      |
| 40% | 59'8         | 49'0    | 23'8'          | 0'3928       | 113 | 8'15 |
| 49% | 59'8         | 48'5    | 22'55'         | 0'3895       | 113 | 8'24 |
| 58% | 59'8         | 48'7    | 23'0'          | 0'3907       | 113 | 8'18 |
| 62% | 60'6         | 48'6    | 22'42'         | 0'3857       | 113 | 8'30 |

第 3 表 (2)

| 還元率 | カセット<br>(mm) | 2θ (n.m) | θ°     | sinθ   | hkl | a(Å) |
|-----|--------------|----------|--------|--------|-----|------|
| 23% | 59.8         | 57.2     | 27°0'  | 0.4540 | 002 | 4.25 |
|     |              | 84.0     | 39°38' | 0.6378 | 202 | 4.28 |
| 30% | 60.6         | 56.2     | 26°15' | 0.4423 | 002 | 4.36 |
|     |              | 83.1     | 38°43' | 0.6266 | 202 | 4.36 |
|     |              | 102.0    | 47°31' | 0.7375 | 113 | 4.34 |
| 33% | 55.3         | 52.0     | 26°28' | 0.4457 | 002 | 4.32 |
|     |              | 76.8     | 39°12' | 0.6320 | 202 | 4.32 |
|     |              | 93.6     | 47°43' | 0.7408 | 113 | 4.31 |
|     |              | 99.2     | 50°39' | 0.7732 | 222 | 4.32 |
| 40% | 59.8         | 57.2     | 27°0'  | 0.4540 | 002 | 4.25 |
|     |              | 84.2     | 39°43' | 0.6389 | 202 | 4.27 |
|     |              | 102.2    | 48°21' | 0.7472 | 113 | 4.28 |
|     |              | 108.5    | 51°15' | 0.7799 | 222 | 4.28 |
| 58% | 59.8         | 57.2     | 27°0'  | 0.4540 | 002 | 4.25 |
|     |              | 84.0     | 39°39' | 0.6381 | 202 | 4.26 |
| 62% | 60.6         | 56.7     | 26°38' | 0.4433 | 002 | 4.30 |
|     |              | 83.5     | 38°55' | 0.6282 | 202 | 4.35 |
| 72% | 59.8         | 57.0     | 26°54' | 0.4524 | 002 | 4.26 |

第 3 表 (3)

| $Fe$ | 還元率 | カセット<br>(mm) | 2f (mm) | $\theta^\circ$ | $\sin\theta$ | hkl | a(Å) |
|------|-----|--------------|---------|----------------|--------------|-----|------|
|      | 40% | 59.8         | 61.4    | 29°0'          | 0.4848       | 110 | 2.82 |
|      |     |              | 91.0    | 43°0'          | 0.6820       | 200 | 2.83 |
|      |     |              | 119.0   | 56°24'         | 0.8329       | 211 | 2.84 |
|      | 49% | 59.8         | 61.6    | 29°0'          | 0.4863       | 110 | 2.81 |
|      |     |              | 91.2    | 43°6'          | 0.6833       | 200 | 2.82 |
|      |     |              | 119.4   | 56°30'         | 0.8339       | 211 | 2.84 |
|      | 58% | 59.8         | 61.3    | 28°58'         | 0.4844       | 110 | 2.81 |
|      |     |              | 90.8    | 42°54'         | 0.6808       | 200 | 2.83 |
|      |     |              | 118.9   | 56°15'         | 0.8315       | 211 | 2.84 |

| 還元率  | カセット<br>(mm) | 2f (mm) | $\theta^\circ$ | $\sin\theta$ | hkl | a(Å) |
|------|--------------|---------|----------------|--------------|-----|------|
| 62%  | 60.6         | 60.7    | 28°18'         | 0.4741       | 110 | 2.88 |
|      |              | 90.2    | 42°33'         | 0.6697       | 200 | 2.88 |
|      |              | 118.5   | 55°15'         | 0.8216       | 211 | 2.88 |
| 72%  | 59.8         | 61.2    | 28°55'         | 0.4836       | 110 | 2.83 |
|      |              | 90.8    | 42°54'         | 0.6808       | 200 | 2.83 |
|      |              | 118.7   | 56°6'          | 0.8299       | 211 | 2.85 |
| 89%  | 59.8         | 61.2    | 28°55'         | 0.4836       | 110 | 2.83 |
|      |              | 90.7    | 42°57'         | 0.6814       | 200 | 2.83 |
|      |              | 118.7   | 56°6'          | 0.8299       | 211 | 2.85 |
| 100% | 59.8         | 60.3    | 28°26'         | 0.4763       | 110 | 2.87 |
|      |              | 89.5    | 42°20'         | 0.6735       | 200 | 2.86 |
|      |              | 117.5   | 55°28'         | 0.8237       | 211 | 2.87 |

使用 Kasette の直径の測定の誤差及その他の誤差を考へに入れ同じ Kasette のものを比較する様にして第3表の結果を見れば  $Fe_2O_3$  は発生仕初めより消失し終る迄格子常数は変化は無い様である。還元が進むに従つて表れて来る  $FeO$  も格子常数の変化を  $Fe_2O_3$  と同様認めることが出来ない。 $Fe$  は還元の際相當早くより表れて来るが、 $Fe$  による線の濃度を増すに従ひ即ち還元が進むに従つて格子常数は大きくなつて来る。特に還元により出来た海綿鐵の格子常数は一度溶解せる鐵の格子常数より明らかに小である。

## IX. 結 論

還元が平衡状態を保つて進んでゐるのではないのに還元率 10% の試料には全く  $Fe_2O_3$  の存在を認められない。これに反して還元率 62% の試料にも  $Fe_2O_3$  の結晶構造をなせる痕跡がある。

原子格子をとれる  $Fe_2O_3$  が  $FeO$  の格子に變るのは非常におそく 23% 以上即ち  $FeO$  の成分に近くなつてから起る。 $FeO$  の結晶による X 線の反射力は  $Fe$  のものに比すると非常に弱いが還元が進むに従つて  $FeO$  が  $Fe$  に變る時期も早い。

$Fe$  は 30% 還元された時に既に表れてゐる X 線の反射力が強い爲もあるが非常に早くより現れ 50% 近くでは大

部分が  $Fe$  の格子を取る様な結果を得た。

以上の結果より  $Fe_2O_3$  及  $Fe$  は安定な格子を取り  $FeO$  は比較的不安定な格子をとることもわかる。

又  $Fe_2O_3$  の格子常数は還元が進むに従つて變化する様子はなく  $FeO$  も同様變化を認められない。

$Fe$  の格子常数は還元が進むに従ひ明らかに大になつてゐる。

〔附實驗〕 各種鑛石の Magnetite, Reduced Magnetite の比較 種々鑛石を細粉となし 200 メツシ篩を通るものを取り全鐵分及第1鐵分を精密に分析して鑛石中に於ける酸化鐵の状態を決定しこの試料を前記還元装置にて  $Fe_2O_3$  に全鐵分になる迄還元し、この種々鑛石の  $Fe_2O_3$  の X 線寫眞を撮り  $Fe_2O_3$  の格子常数を求めた。第4表の如し。

第 4 表

| 鑛 石 | カセット<br>(mm) | 2f (mm) | $\theta$ | $\sin\theta$ | hkl | a(Å) |
|-----|--------------|---------|----------|--------------|-----|------|
| 釜 石 | 60.6         | 48.0    | 22°27'   | 0.3819       | 113 | 8.38 |
|     |              | 58.9    | 27°30'   | 0.4617       | 004 | 8.37 |
|     |              | 78.4    | 36°36'   | 0.5962       | 115 | 8.37 |
| 大 冶 | 60.1         | 48.3    | 22°34'   | 0.3838       | 113 | 8.34 |
|     |              | 58.3    | 27°30'   | 0.4617       | 004 | 8.36 |
|     |              | 79.0    | 36°54'   | 0.6004       | 115 | 8.35 |
| 鞍 山 | 60.1         | 48.5    | 22°40'   | 0.3855       | 113 | 8.30 |
|     |              | 59.0    | 27°34'   | 0.4628       | 004 | 8.34 |
|     |              | 79.0    | 36°54'   | 0.6004       | 115 | 8.35 |
| 酸化鐵 | 60.6         | 47.8    | 22°20'   | 0.3799       | 113 | 8.37 |
|     |              | 48.6    | 22°42'   | 0.3859       | 113 | 8.37 |
|     |              | 79.1    | 36°57'   | 0.5997       | 115 | 8.37 |
| 茂 山 | 55.3         | 43.9    | 22°25'   | 0.3813       | 113 | 8.39 |
|     |              | 53.7    | 27°24'   | 0.4603       | 004 | 8.38 |
|     |              | 71.6    | 36°30'   | 0.5948       | 115 | 8.44 |

第4表の格子常数の値を見るに多少差異はあるが實驗の正確度範圍内にては殆んど同じである。この實驗の結果より見れば還元の難易と原子配列との間には何ら關係はないと思はれる。

最後に本實驗中終始懇篤なる御指導を辱ふした恩師志村先生に心から感謝の意を表します。