

始



日鉄八幡製鉄所研究所

研 究 報 告

Vol. XVI No. 3

鐵，セメントの酸化及び酸化鐵の
二三の性質に就て

日本製鐵株式會社 技師 遠藤勝治郎



昭和十二年三月

八 幡 製 鉄 所

福岡縣八幡市

代
謄
寫

鐵, セメントタイトの酸化及び酸化鐵の
二三の性質に就て

目 次

概 要	1
I. 緒 言	1
II. 鐵及びセメントタイトの酸化	2
1. 試 料	2
2. 熱天秤による酸化實驗	2
a. 還元鐵, FeO , Fe_3O_4	
b. セメントタイト	
3. X 的 線 研 究	9
4. 磁性より見た酸化實驗	11
a. 測 定 方 法	
イ). 測定方法及び装置	
ロ). 磁場の強さ及び装置の常數	
b. Fe_2O_3 の磁氣	
イ). 加熱温度と磁氣	
ロ). 1030°C に於ける磁氣係數の變化	
c. 鐵, セメントタイト, Fe_3O_4 及び FeO の磁氣	
イ). 鐵, セメントタイト, Fe_3O_4 の高温に於ける磁氣の強さ及び變態點	
ロ). 大氣加熱による Fe_3O_4 及び FeO の磁氣の變化	
ハ). 還元鐵及びセメントタイトの酸化進行中の磁氣	
5. 酸化膜の電氣抵抗	28
6. Fe_2O_3 の高温度に於ける變態と其結晶構造	31
III. 磁鉄礦及び合性磁性酸化鐵に就て	34
1. 試料及び熱天秤による重量の變化	34
2. 加熱温度と磁氣	35
3. X 線的 研 究	35

IV. マータイトの組織及び褐鉄鱗	38
1. マータイトの組織及び性質	38
2. 褐鉄鱗に就て	42
a. 顕微鏡組織及び化学成分	
b. 熱天秤による実験とX線的研究	
c. 加熱と磁気	
V. 總括	49

鉄、セメントの酸化及び酸化鉄の 二三の性質に就て

技師 遠藤勝治郎

概要

還元鉄、セメント、酸化鉄及び含水酸化鉄の大気中加熱せる場合の變化を熱天秤、化学成分及びX線によつて研究せるに何れもよく一致する結果を得た。一般に高温度に於ては分極し易く特に酸化反應中は一層分極してその磁氣を増すものである。此事を考慮すれば磁氣分析に依つて酸化進行狀況をよく窺ふ事が出来る。Fe₂O₃は680°以外に1030°に於ても變化がある。之は熱分析、磁氣分析、電氣抵抗測定によつて認められたがX線的には結晶型の變化を認められない。合成磁性酸化鉄(γ-Fe₂O₃)はSpinell型の結晶構造を有し過剰の酸素を含み8Fe₃O₄+4O₂と考ふ可きもので、加熱する時は天然産Fe₃O₄の酸化による場合よりも高い温度にてFe₂O₃への變質を開始しその完了温度は低い。即ち豫め過剰に含まるゝ酸素は一定温度迄は不活性と考へらる。一分子の水を含む褐鉄鱗の結晶構造はAl₂O₃型でなく300°以上に加熱する時は結晶水を失ひAl₂O₃型となり、強磁性の立方型の物質となる事は認められなかつた。又不純物として含むMnは1000°以上に加熱する時酸化鉄と結び、MnO·Fe₂O₃となり磁性を現はす。

I 緒言

酸化鉄は鉄を高温度に加熱し或は化学的に沈澱酸化物より容易に作られ天然には鉄鱗として産出されるが、赤鉄鱗(Fe₂O₃)及び磁鉄鱗(Fe₃O₄)は單體として存在するよりも脈狀或は網狀に夾雜して所謂マータイトとして産する場合が多い。

酸化鉄の性質に就ては古來多數の人々に依つて研究されてゐるが、酸化進行中の状態に於ては金屬鉄の加熱酸化による重量の變化以外に高温度に於て其性質を研究したものは見當らない。

(1) 内田、齋藤、金屬の研究 1 (1924), 464; 松永、同誌 3 (1926), 562; 著者、同誌 12 (1935), 235; 八幡製鉄所研究報告 14 (1934), No. 2.

Fe₃O₄ は強磁性體、Fe₂O₃ は常磁性體で夫々特有な結晶構造を有し安定なものであるが、人工的には其中間のものも作られる。即ち Fe₂O₃ の成分を有する強磁性物質で γ-Hematite⁽²⁾ と稱せられるものであるが、この磁性酸化鉄の加熱による結晶構造の變化は磁鉄礦の高温度に於ける酸化の場合との對照は興味ある問題である。

本報告は鉄、セメント、Fe₂O₃、Fe₃O₄、褐鉄礦及び合成磁性酸化鉄に就て大氣中加熱せる場合の加熱温度と酸化の程度との關係、加熱酸化中の性質並に高温度に於ける二三の性質を熱天秤及び磁氣分析によつて連続的に研究し、更に化學成分、X線による結晶構造、電氣抵抗等の諸方面よりも追求したものである。

II 鉄及びセメントの酸化

1. 試 料

加熱温度と酸化度を試験した試料は皆極めて微細な粉末である。鉄の粉末は先づ電解鉄を鹽酸に處理して鹽化第二鉄を作り、之をエーテルを以て抽出精製し更に舊酸を加へて舊酸鉄を爲し水素を通じつゝ 600° に於て還元した。

又セメントは所謂 Arnold 及び Read の方法によつて炭素鋼を電氣分解して作った。即ち炭素鋼の棒を陽極とし稀鹽酸中に浸し、その中に白金の極を入れた素焼の容器を入れ之に電氣を通ずれば棒の表面にセメントを残す。之を棒より分離して濾過し洗滌後の濾液に硝酸銀の反應のなくなるを待ち、アルコールを以て水分を切つて乾燥した。斯くして得たものにはアルコールを含んで之が容易に揮發せず、熱天秤等の實驗中 200° ~ 400° に於て支障を來すを以て真空中 600° に於て加熱して除去した。

尙 Fe₃O₄ は茂山産磁鉄礦を磁選別又は他の方法によつて精選し出来るだけ純粹なるものとし、FeO は均熱炉加熱後の鋼塊より得たスケール中より採り、何れも乳鉢で 250 目篩以下に粉碎して試験した。

2. 熱天秤による酸化實驗

高温度に於ける重量の變化の測定には熱天秤を用ふるが便利で、硫化物の脱硫、酸化物

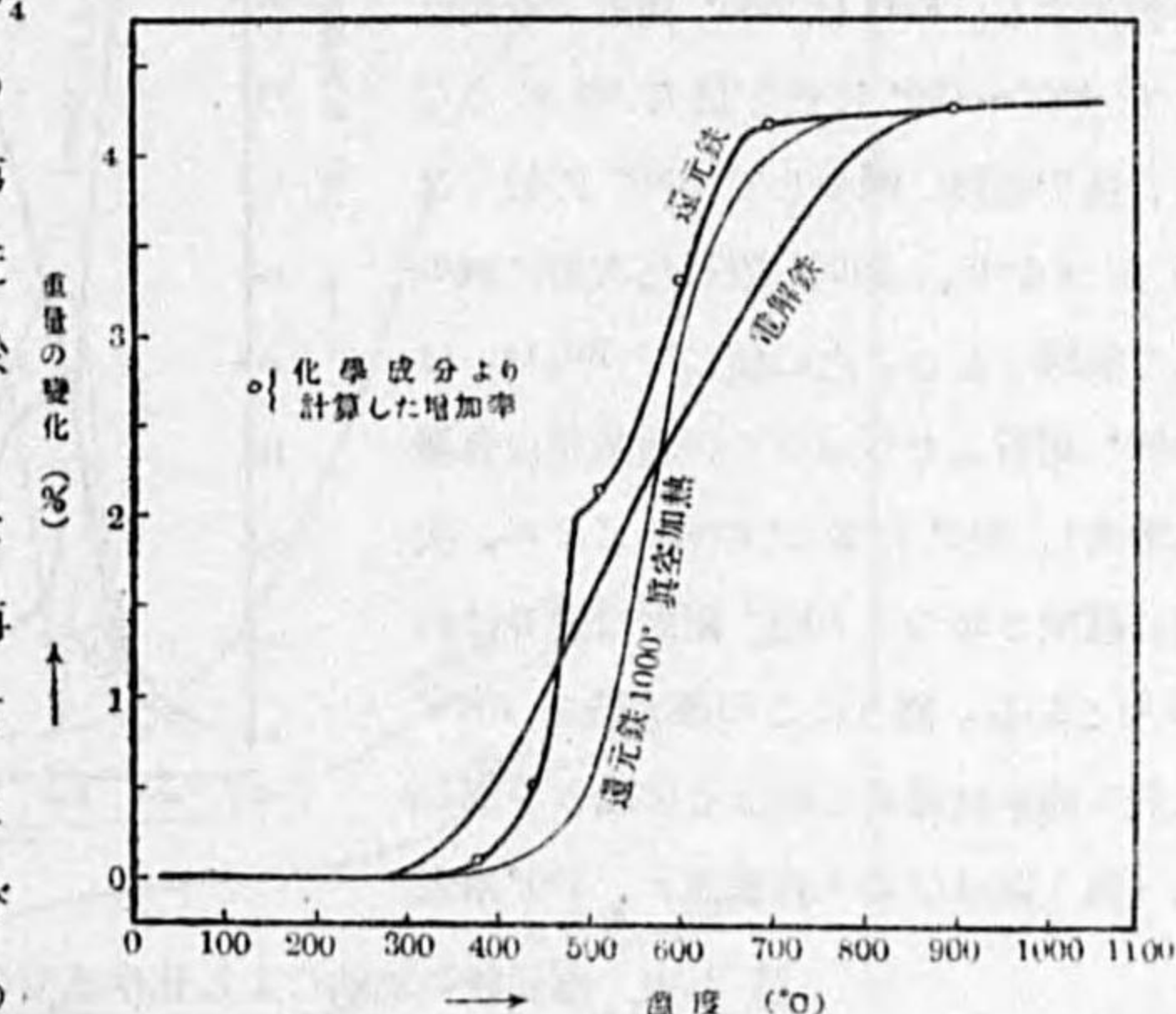
(1) L. A. Welo & O. Baudisch, Phil. Mag., 50 (1925), 399; Jour. Biol. Chem., 65 (1925), 215; R. D. William & J. Thewlis, Trans. Faraday Soc.; R. B. Sosman & E. Poonjak, Journ. Washington Acad. Sci., 15 (1925), 329; R. Chevallier, Compt. rend., t. 180 (1925), 1473; t. 184 (1927), 674.
 (2) J. Thewlis, Phil. Mag., 12 (1931), 1089.
 (3) 本多, 東北帝大理科報告 4 (1915), 97.
 (4) 齋藤, 東北帝大理科報告 16 (1927), 37.

の還元、金屬の窒化又は酸化、比容積の變化等の諸方面に利用されつゝあるが、筆者も亦空氣中加熱による酸化進行状況を先づこの方法によつて窺ふ事をした。使用した熱天秤は感度 0.0005 g/mm で豫備實驗を行ひ、振れに及ぼす温度の影響を補正し、温度の上昇率を 1 時間 200° とした。

a. 還元鉄, FeO, Fe₃O₄

還元鉄を作つた直後はその性質活性にして第 1 圖及び第 1 表に示す如く、280° 附近より酸化を開始し 482° に於て急激な變化を示してゐる。而して其後は一旦緩徐となり、次で 600° 附近に於て再び旺盛となり 680° 附近にて殆んど完了する。この場合に於ける化學成分を第 2 圖及び第 2 表に就て見るに、重量の

第 1 圖 還元鉄及び電解鉄の加熱中の重量の變化



第 1 表 還元鉄の加熱による重量の増加率

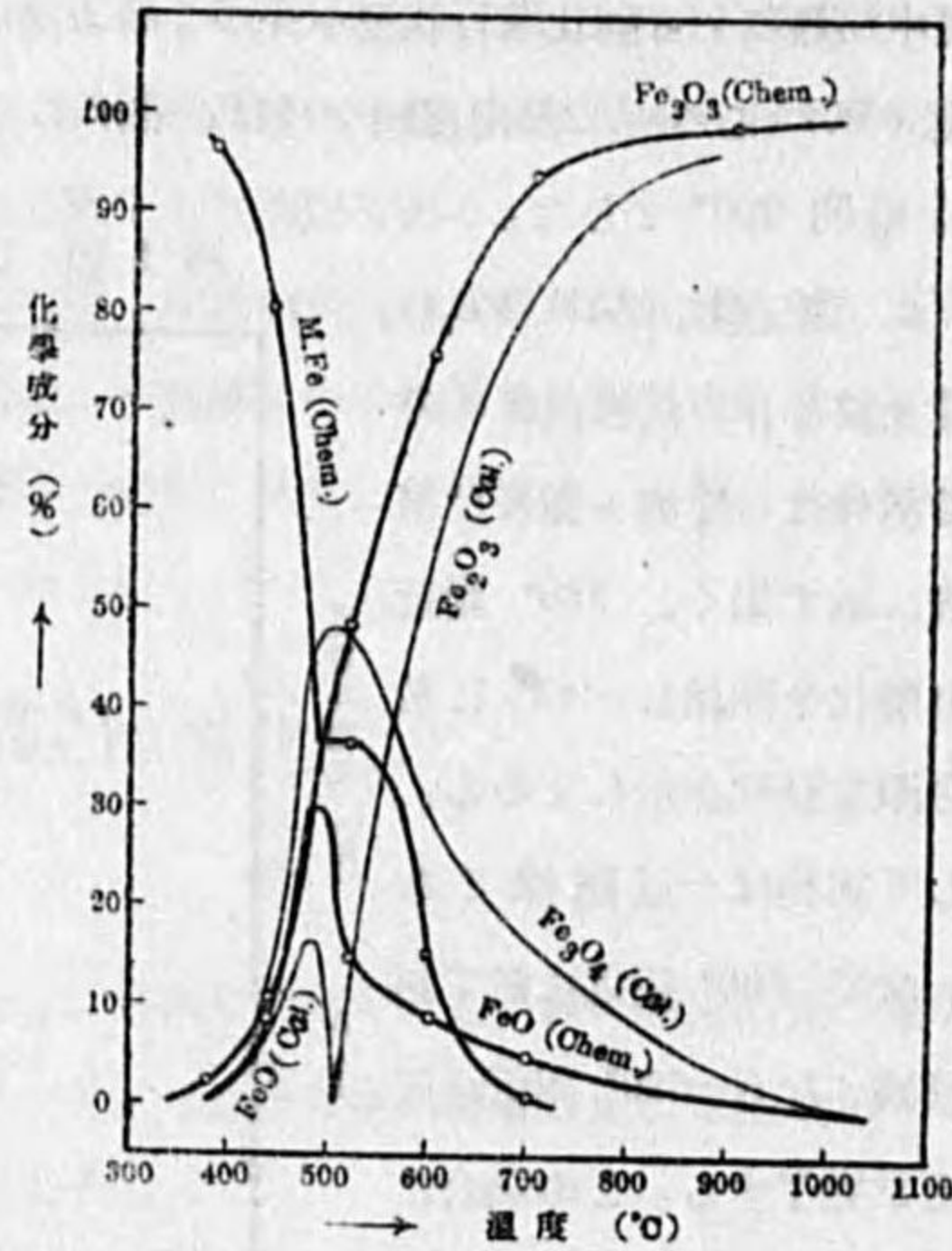
A = 熱處理せず B = 1000°C 真空焼純

温度 (°C)	増加率 (%)		温度 (°C)	増加率 (%)		温度 (°C)	増加率 (%)		温度 (°C)	増加率 (%)	
	A	B		A	B		A	B		A	B
25	0.00	0.00	300	0.22	0.06	580	29.02	23.44	860	42.35	42.62
40	"	"	320	0.31	0.08	600	32.49	29.47	880	42.33	42.64
60	"	"	340	0.43	0.10	620	35.33	32.98	900	42.29	"
80	"	"	360	"	0.13	640	37.76	35.24	920	42.42	42.69
100	"	"	380	0.86	0.17	660	39.63	36.94	940	42.49	42.79
120	"	"	400	1.51	0.33	680	41.05	38.64	960	"	42.73
140	"	"	420	2.93	0.70	700	41.44	39.94	980	42.92	42.90
160	"	"	440	5.30	1.22	720	41.58	40.88	1000	42.90	42.97
180	"	"	460	8.81	2.09	740	41.84	41.60	1020	42.94	43.03
200	"	"	480	17.96	3.07	760	41.91	42.14	1040	"	43.06
220	"	"	500	20.52	4.83	780	"	42.27	1060	42.99	"
240	"	0.03	520	21.64	8.08	800	42.08	42.36			
260	"	"	540	23.24	12.63	820	42.18	42.51			
280	0.07	0.04	560	25.92	17.96	840	42.25	42.46			

(1) 岩瀬、齋藤、金屬の研究 7 (1930), 6; 大河内、眞島、鉄と鋼 第 5 年 (1919), 1167.
 (2) 中山、金屬の研究 5 (1928), 413.
 (3) 前 掲
 (4) 齋藤、金屬の研究 1 (1924), 852; 松山、同誌 4 (1927), 131; 同誌 5 (1928), 234; 本多、加瀬、松山、同誌 6 (1929), 274; 本多、松山、磯邊、同誌 7 (1930), 636.

變化より推定される如く金属鉄は全く之
に反対の傾向を辿り、482° 迄は急激に
減少して 37 % となり、次で緩徐となり
再び次第に急激に減少し 700° 附近に於
て消失する。FeO は 300° 附近より現は
れて 480°~490° に於て最大 30 % とな
り、次で急速に減少して 550° に於ては
11 % となり、1000° 附近迄次第に減少
して痕跡となる。之に反して Fe₂O₃ は
350° 附近より現はれその増加率は急激
に増大し 680° に於て 91 % となり、次
第に緩徐となつて 1000° 附近に於ては約
99 % となる。然るにこの還元鉄を 1000°
に於て真空焼鈍する時はその趣きを異に
し(第 1 圖及び第 1 表参照)、350° 附近

第 2 圖 還元鉄の加熱温度に化学成分



第 2 表 還元鉄の加熱による化学成分の變化

加熱温度 (°C)	化 学 成 分							化学成分より 見たる増加率 (%)	熱天秤による 増加率 (%)
	化 学 分 析				計 算 よ り				
	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃		
380	99.15	96.65	2.02	1.33	1.4	1.9		0.96	1.0
440	95.00	80.42	11.01	8.58	7.1	12.4		5.27	5.0
510	82.19	36.79	14.99	48.21		47.4	14.8	21.69	21.0
600	75.25	15.31	9.01	75.70		29.1	55.6	32.90	32.0
700	70.63	1.00	4.98	94.02		16.2	82.8	41.58	41.0
900	70.18		3.09	96.91		1.5	98.5	42.49	42.0

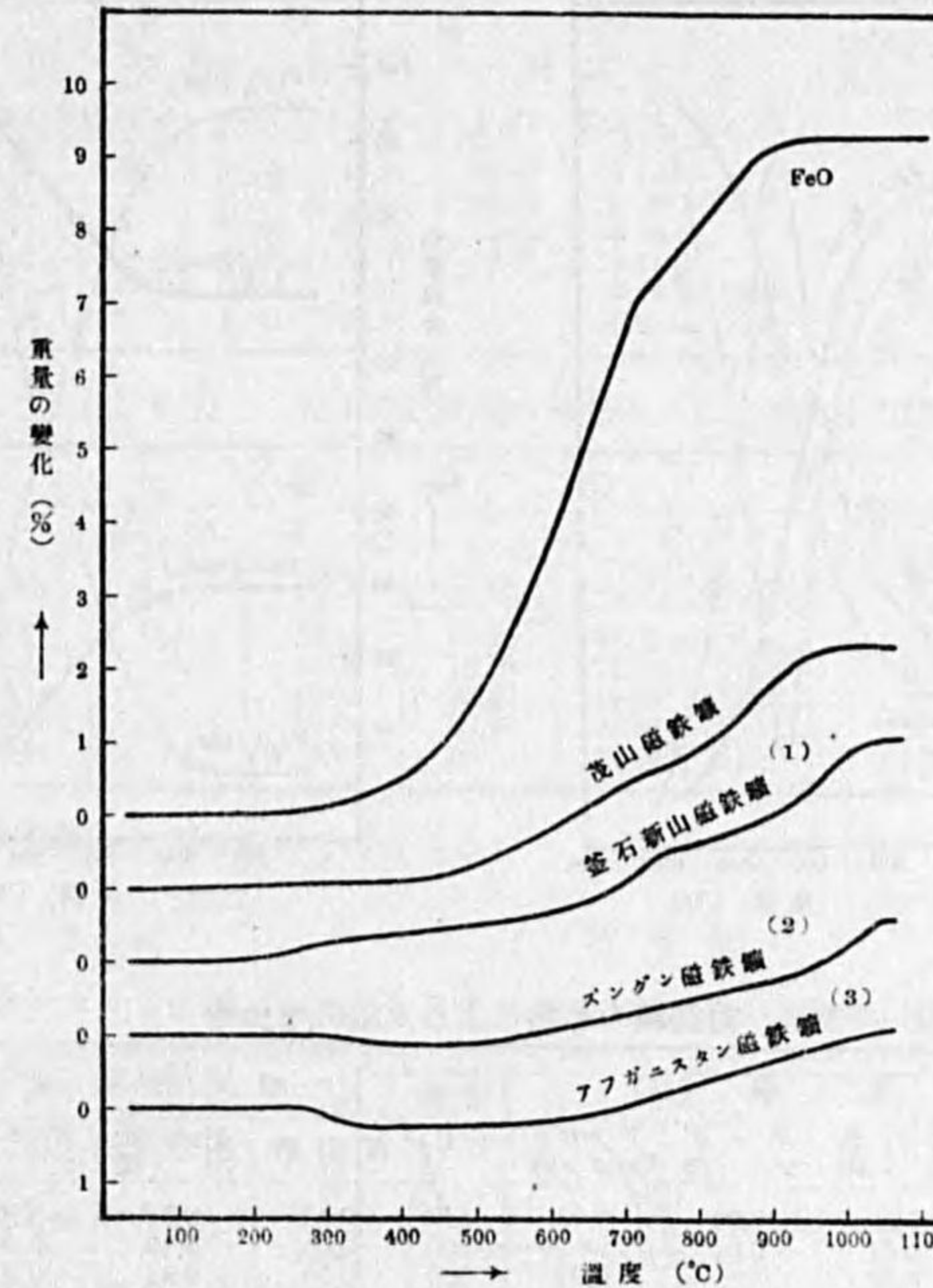
より酸化し始めて次第に急激となり、650° 附近より緩徐となり、750° 附近に於て先の還
元鉄の場合一致する。即ち先に現はれた異状の變化はなく酸化の程度は 750° 迄は常に
遅れてゐる。

尙電解鉄に就ても實驗したが第 1 圖に併記した如く異状の變化は認められなかつた。

FeO, Fe₃O₄ の酸化状況及び化学成分は第 3~5 圖及び第 3~6 表に示す如く何れ
も 740°~750° 附近に多少變化の傾向を異にする所あり。即ち Fe₃O₄ 或はその成生物な
る Fe₂O₃ の性質の相違を示すものであるが、Fe₂O₃ の變態後なる點より見ておそらく

..... (4)

第 3 圖 FeO 及び磁鉄礦の加熱による重量の變化



第 3 表 FeO の加熱による重量の増加率

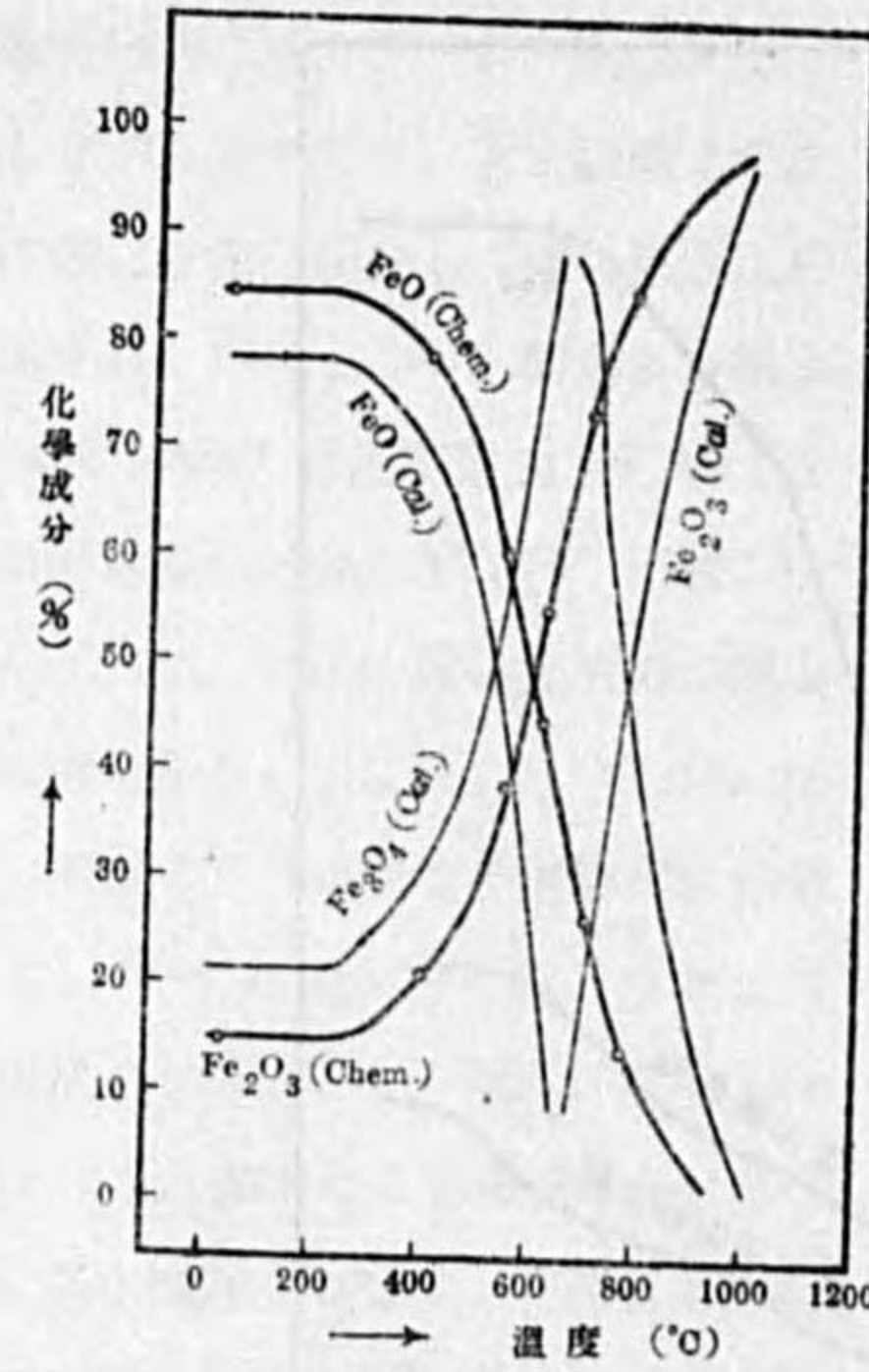
温 度 (°C)	増加率 (%)	温 度 (°C)	増加率 (%)	温 度 (°C)	増加率 (%)	温 度 (°C)	増加率 (%)	温 度 (°C)	増加率 (%)	温 度 (°C)	増加率 (%)
25	0.00	180	0.02	340	0.29	500	1.59	660	5.54	820	8.30
40	"	200	0.08	360	0.43	520	1.95	680	6.00	840	8.61
60	"	220	0.12	380	0.53	540	2.26	700	6.65	860	8.83
80	"	240	0.14	400	0.61	560	2.75	720	7.04	880	8.91
100	"	260	0.15	420	0.67	580	3.30	740	7.26	900	8.99
120	"	280	0.16	440	0.90	600	3.85	760	7.55	920	9.10
140	"	300	0.18	460	1.04	620	4.44	780	7.86	940	"
160	"	320	0.24	480	1.24	640	5.01	800	8.14	960	9.12

化学成分次の如し

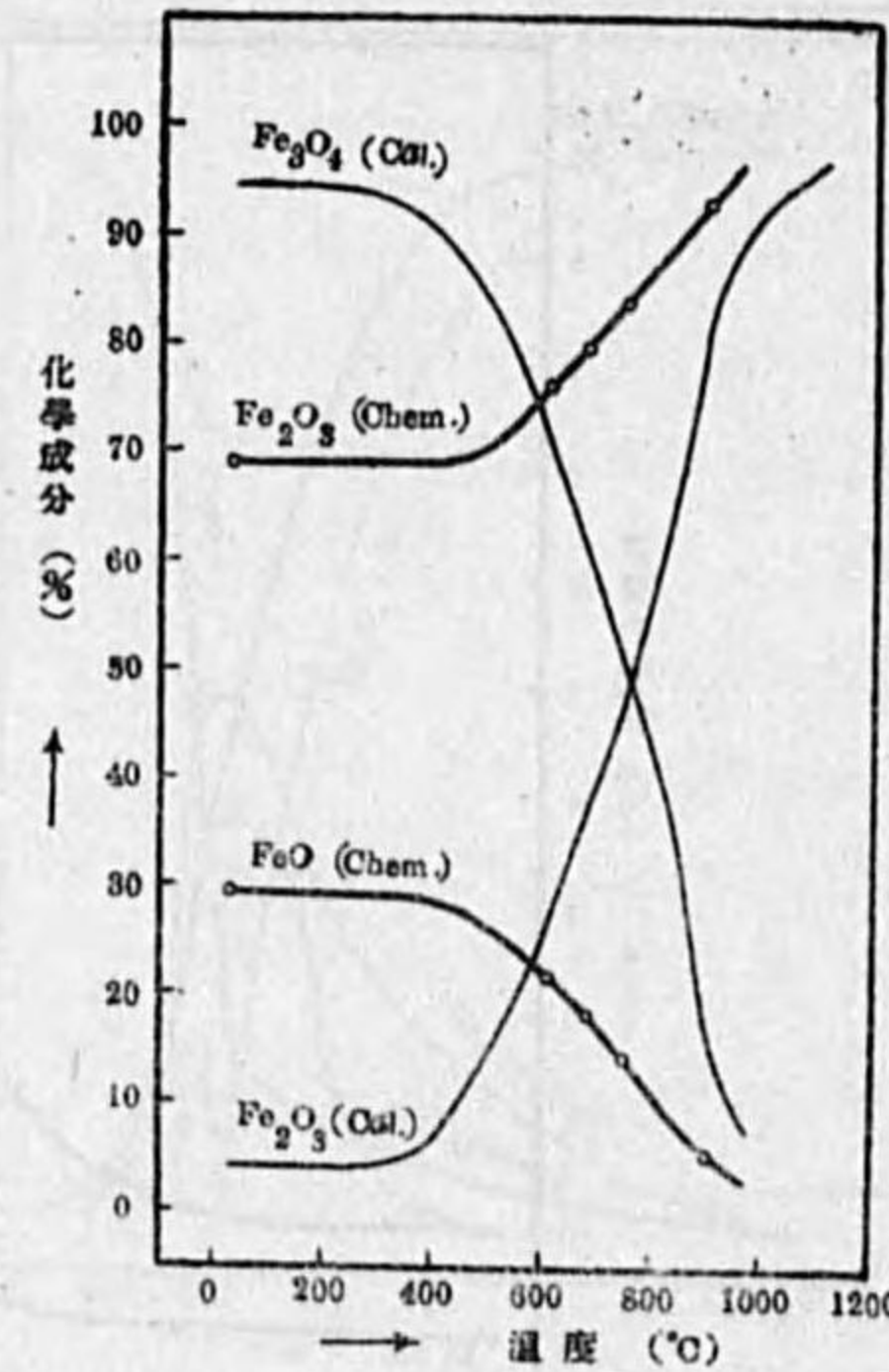
	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	S
(1) 釜石新山産磁鉄礦	69.74	29.98	66.42	1.12	0.52	0.033
(2) ズンダン産 "	68.74	12.96	83.90	2.28	0.18	0.019
(3) アフガニスタン産 "	69.85	16.09	82.01	0.36	0.22	0.017

..... (5)

第 4 圖 FeO の加熱温度に化學成分



第 5 圖 磁鉄礦の加熱温度に化學成分



第 4 表 磁鉄礦の加熱による重量の増加率

温度 (°C)	増加率 (%)				温度 (°C)	増加率 (%)			
	茂山産	釜石新産	ズンダ産	アフガニスタン産		茂山産	釜石新産	ズンダ産	アフガニスタン産
25	0.00	0.00	0.00	0.00	540	0.53	0.63	-0.07	-0.20
40	0.02	0.01	0.01	"	560	0.63	0.59	0.00	-0.16
60	"	0.02	"	-0.02	580	0.75	0.64	0.01	-0.15
80	0.03	"	"	"	600	0.86	0.71	0.13	-0.12
100	"	"	"	-0.03	620	1.01	0.75	0.16	-0.11
120	"	0.01	"	-0.04	640	1.13	0.77	0.24	-0.10
140	0.04	0.02	"	-0.06	660	1.18	0.88	0.20	-0.02
160	"	0.03	"	"	680	1.26	0.94	0.25	0.04
180	0.08	0.02	0.02	-0.05	700	1.42	1.10	0.31	0.07
200	0.09	0.06	0.01	"	720	1.56	1.27	0.34	0.16
220	"	0.09	0.00	"	740	1.64	1.44	0.33	0.17
240	0.08	0.15	-0.01	-0.07	760	1.73	1.52	0.41	0.25
260	"	0.16	"	"	780	1.83	1.65	0.45	0.30
280	"	0.24	-0.03	-0.08	800	1.96	"	0.49	0.36
300	"	0.27	-0.04	-0.13	820	2.13	1.73	0.55	0.42
320	0.10	"	"	-0.17	840	2.30	1.81	0.63	0.49
340	0.11	0.33	-0.07	-0.19	860	2.50	1.90	0.69	0.58
360	0.12	0.30	-0.09	-0.22	880	2.63	1.95	0.76	0.61
380	0.11	0.36	-0.10	-0.25	900	2.87	2.02	0.78	0.65
400	0.13	0.37	-0.11	-0.22	920	3.01	2.22	0.86	0.69
420	0.14	0.43	-0.10	-0.23	940	3.23	2.34	0.91	0.76
440	0.20	"	-0.13	-0.24	960	3.29	2.52	0.98	0.85
460	0.21	0.46	-0.09	-0.21	980	3.31	2.75	1.08	0.93
480	0.25	0.48	-0.10	-0.20	1000	3.35	2.91	1.27	1.00
500	0.35	0.54	-0.07	-0.21	1020	"	3.01	1.42	1.02
520	0.44	0.56	-0.08	-0.20	1040	3.33	3.06	1.48	1.06

鉄：セメントの酸化及酸化鉄の二三の性質に就て

第 5 表 FeO の加熱による化學成分の變化

加熱温度 (°C)	化 學 成 分						化學成分より見たる増加率 (%)	熱天秤による増加率 (%)
	化 學 分 析			計 算 よ り				
	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₃ O ₄		
常温	76.41	痕跡	84.82	14.99	78.07	21.74	0.00	0.00
400	76.03	"	78.77	21.21	69.22	30.76	0.69	0.56
550	74.17	"	60.46	38.88	42.95	56.39	2.66	2.60
620	73.23	"	44.76	54.97	20.01	79.73	4.45	4.60
700	71.71	"	26.13	73.52		84.14	6.52	6.98
780	70.68	"	14.48	84.98		49.63	52.83	8.02

第 6 表 茂山産磁鉄礦の加熱による化學成分の變化

加熱温度 (°C)	化 學 成 分						化學成分より見たる増加率 (%)	熱天秤による増加率 (%)
	化 學 分 析			計 算 よ り				
	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃		
常温	71.20	ナシ	29.33	69.23	94.62	4.14	0.00	0.00
610	70.83	"	22.09	76.75	71.13	27.71	0.86	0.92
680	70.44	"	18.61	80.25	59.93	38.93	1.27	1.29
750	70.29	"	14.88	83.98	47.39	50.94	1.71	1.68
900	69.51	"	5.40	93.49	14.39	81.50	2.79	2.86

Fe₂O₃の性質の相違に因るものご考へらる。

b. セメント

粉末状セメントに就

て高温度に於ける酸化状態

を測定するに第 6 圖及び第

7 表に示した如くである。

之によつて見るにセメン

トに於ても還元鉄の場合

の如く、その酸化進行中

に段階的な變化を現はすもの

であるが、その温度は還元

鉄の夫れよりも約 100° 低

い。又酸化完了温度も還元

鉄の場合よりも低い。而し

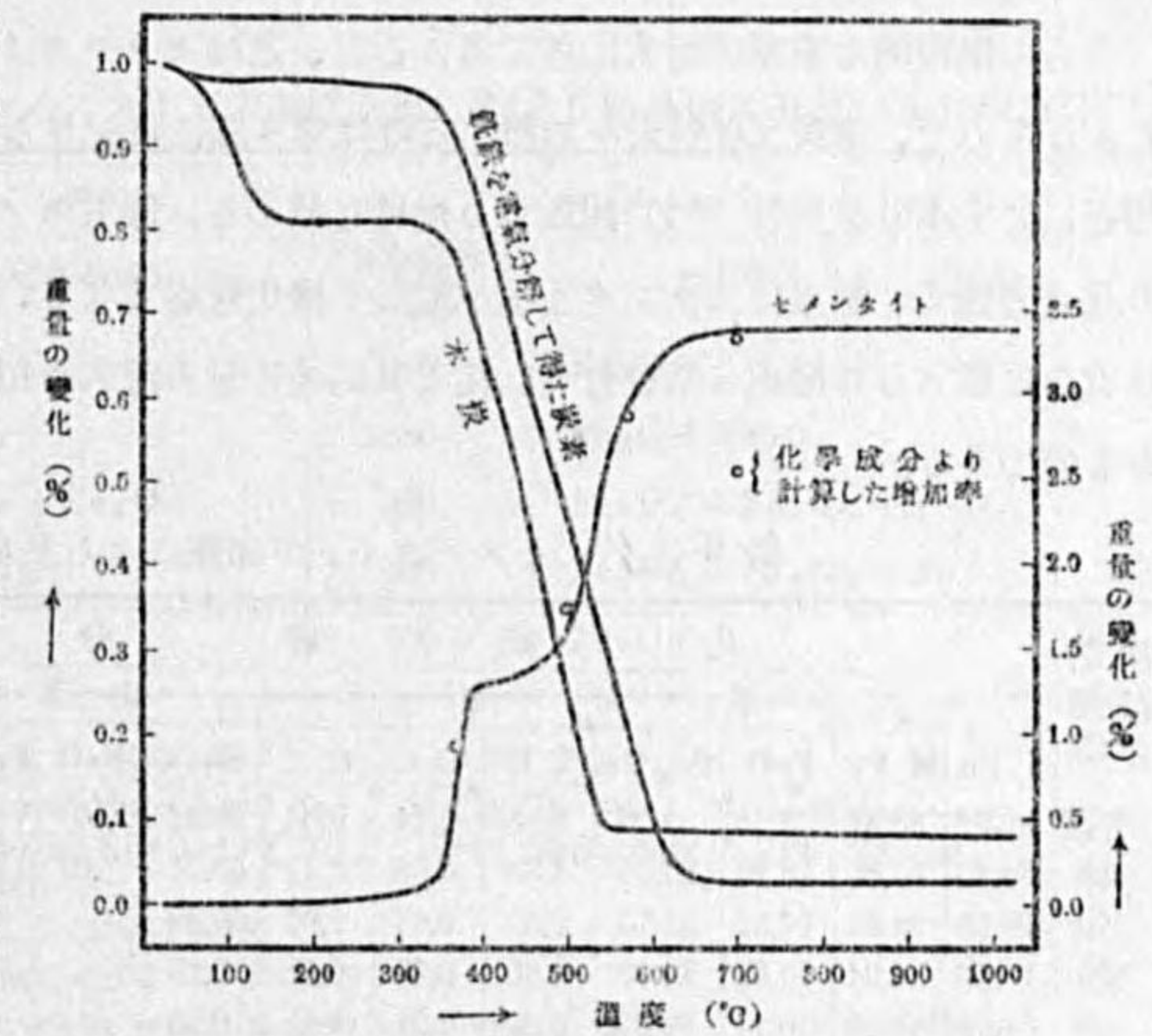
て化學成分 (第 7 圖及び第

8 表参照) より考へる時は

酸化中も炭素はセメントとして存在するもので、酸化はセメントの崩解と同時に

第 6 圖

セメント及び炭素の加熱中の重量の變化



第 7 表 セメントの加熱による重量の増加率

温度 (°C)	増加率 (%)	温度 (°C)	増加率 (%)	温度 (°C)	増加率 (%)
25	0.00	380	12.09	740	33.85
40	"	400	12.96	760	33.79
60	"	420	13.22	780	33.89
80	"	440	13.54	800	33.93
100	0.02	460	14.01	820	33.97
120	0.04	480	14.70	840	33.93
140	0.06	500	16.03	860	33.93
160	0.10	520	19.60	880	34.05
180	0.20	540	24.15	900	33.99
200	0.30	560	27.61	920	34.03
220	0.34	580	29.64	940	34.01
240	0.45	600	31.82	960	34.05
260	0.55	620	32.73	980	33.97
280	0.71	640	33.36	1000	33.99
300	0.97	660	33.56	1020	33.95
320	1.23	680	33.74	1040	33.87
340	1.62	700	33.87	1060	33.85
360	4.70	720	33.89		

に起るものである。

今この段階的な重量の増大に就て考ふるに、之はセメント中に含まるゝ炭素の性質によるもので、木炭又は骸炭を加熱する時は第 6 圖に併記せる如く、木炭に於ては 100° 附近に於て水分を失ひ 350° 附近より燃焼し始める。即ちセメント中の炭素を酸素との化合力強く、炭素はセメントを脱して酸化炭素となり、不安定な状態にある鉄原子は直ちに侵入した酸素を結び付く。従て其結果重量の増大を招來するを至當とするものである。

第 8 表 セメントの加熱による化学成分

加熱温度 (°C)	化 学 成 分											化学成分 よりの増 加率 (%)	熱天秤に よる増 加率 (%)
	化 学 分 析							計 算 よ り					
	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	T. C	G. C	C. C	Fe ₃ C	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃		
常温	92.03	88.58	3.33	1.24	6.78	0.44	6.34	94.92	0.57	3.99		0.00	0.0
385	83.23	51.80	18.20	24.73	4.39	0.68	3.41	55.21	7.07	35.85		9.31	12.8
500	76.75	28.83	14.21	52.75	2.69	0.63	2.06	30.89		45.54	21.42	17.72	16.0
585	70.50	2.94	10.51	84.90	0.80	0.59	0.21	3.15		33.86	61.55	28.97	30.2
700	68.98	0.09	0.44	99.02	0.22	0.21	0.01	0.10		1.42	98.04	33.50	33.9

3. X 線 的 研 究

Fe, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Fe₃C は次に述べる如く夫々特有なる結晶構造を有するを以て X 線廻折写真による時は明らかに夫等を區別し得る。即ち

- (1) Fe の結晶格子 a 鉄は體心立方型、格子定数 a = 2.86 Å である。
- (2) FeO の結晶格子 NaCl 型、鉄原子格子は面心立方型、格子定数 a = 4.29 Å である。
- (3) Fe₃O₄ の結晶格子 Spinell 型、鉄原子格子は面心立方型、格子定数 a = 8.37 Å である。
- (4) Fe₂O₃ の結晶格子 Al₂O₃ 型、格子定数 a = 5.42 Å, α = 55°17' である。
- (5) Fe₃C の結晶格子 正斜方晶型、格子定数は a = 4.517, b = 5.079, c = 6.73 Å である。

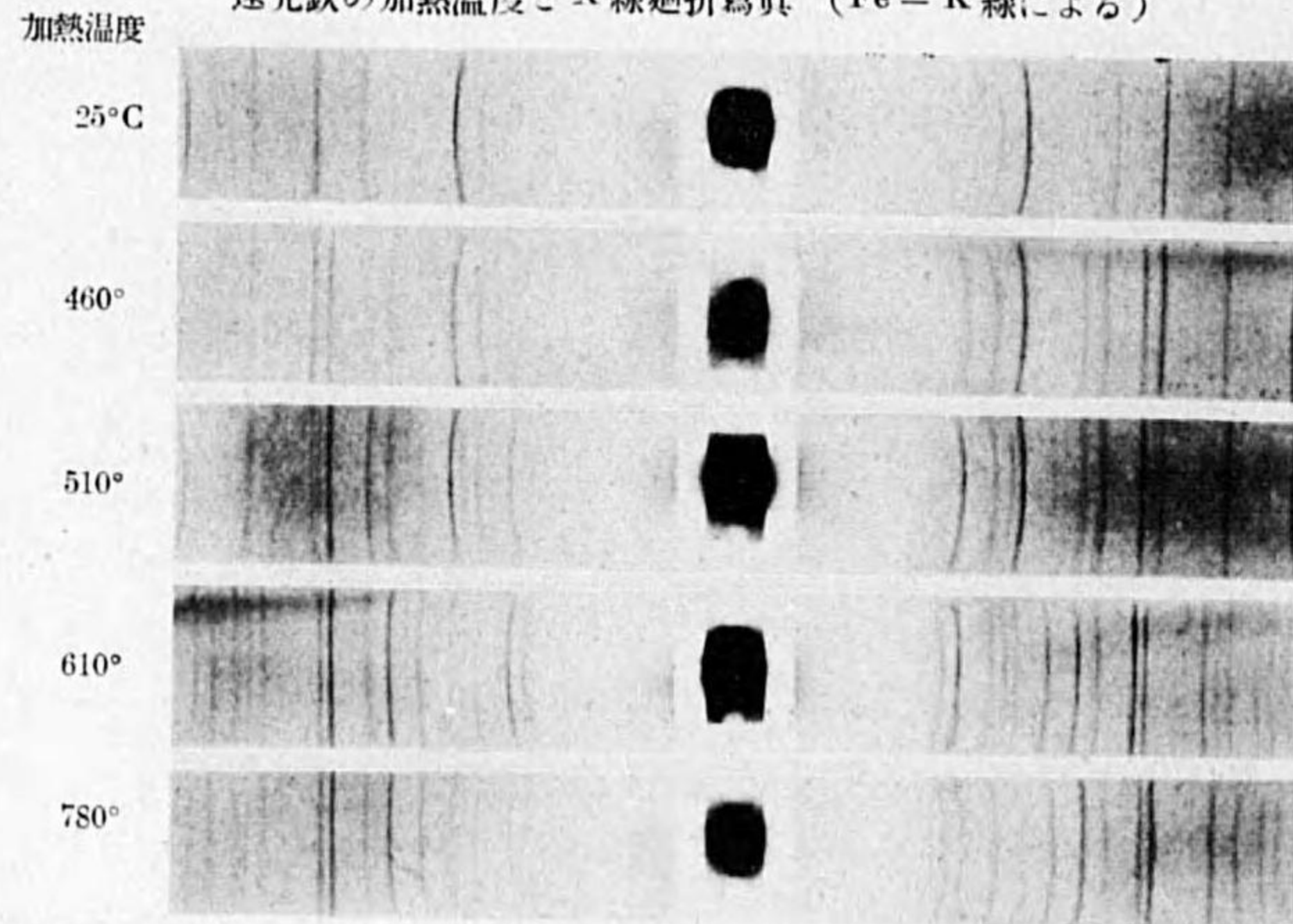
熱天秤實驗に於て還元鉄及びセメントは何れも異常の酸化状態を示したが、之を X 線分析によつてその結晶構造を調べた。試料は熱天秤に於ける時と同様な速度を以て加熱し、各温度に達した時直ちに容器と共に水中に入れ急速に冷却したもので、直径 0.5 mm の棒状を爲し、Debye の方法により圓錐型のカメラを用ひ鉄の K 線を使用した。その結果は第 9 表及び第 8~9 圖に示した如くである。是によれば Fe, Fe₃O₄, Fe₂O₃ 及び Fe₃C, Fe₃O₄, Fe₂O₃ の量の連続的變化で特種な結晶構造を示すものではない事が判る。而してこの結果は化学分析を基として算出した Fe₃O₄, Fe₂O₃ の含有状態とよく一致する。

第 9 表 還元鉄及びセメントの加熱温度に對する結晶型より見たる化学成分

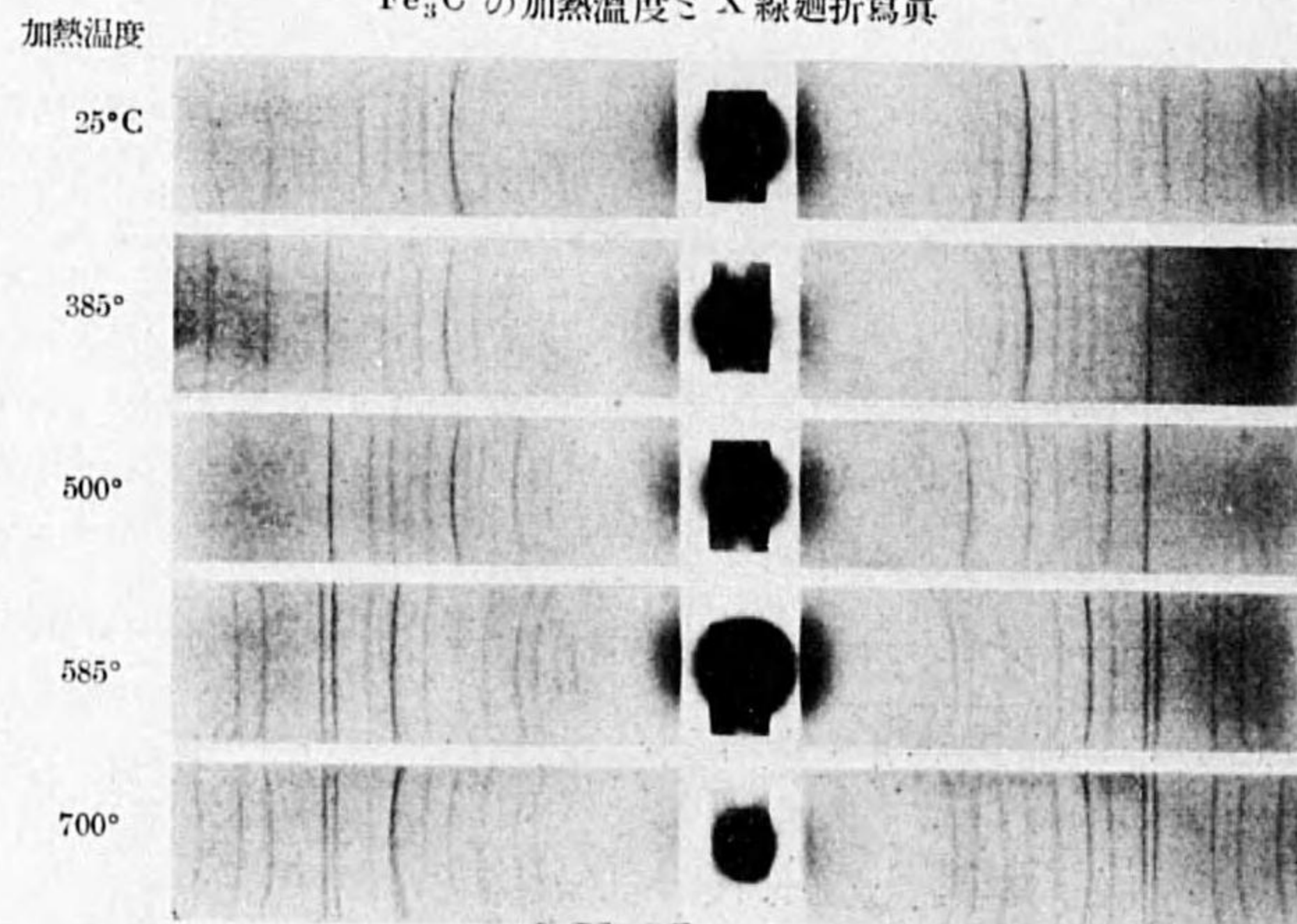
還 元 鉄		セ メ ン ト	
加熱温度 (°C)	結晶型より見たる成分	加熱温度 (°C)	結晶型より見たる成分
25	α-Fe	25	Fe ₃ C
460	α-Fe + Fe ₃ O ₄	385	Fe ₃ C + Fe ₃ O ₄
510	Fe ₃ O ₄ + α-Fe + Fe ₂ O ₃	500	Fe ₃ O ₄ + Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ C
610	Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄	585	Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄ + Fe ₃ C
780	Fe ₂ O ₃	700	Fe ₂ O ₃

- (1) R. M. Bazaroch, Journ. Am. Chem. Soc., 49 (1927), 969; H. Groebler & P. Oberhoffer, Stahl u. Eisen, 47 (1927), 1984; 著者、前掲; 山本、鉄と鋼 第 19 年 (1933), 115.
- (2) Internat. Crist. T., 1 (1926), 340.
- (3) (4) (5) Internat. Crist. T., 1 (1926), 342.
- (6) A. Westgren, Övtryckur jernkontorets annaler för at (1932), 457; Wever, Hendricks, Zeits. Krist., 74 (1930), 534; S. Shimura, J. Faculty Eng., Tokyo Imp. Univ., 20 (1931), No. 1.

第 8 圖
還元鉄の加熱温度 X 線廻折写真 (Fe-K 線による)



第 9 圖
Fe₃C の加熱温度 X 線廻折写真



4. 磁性より見た酸化実験

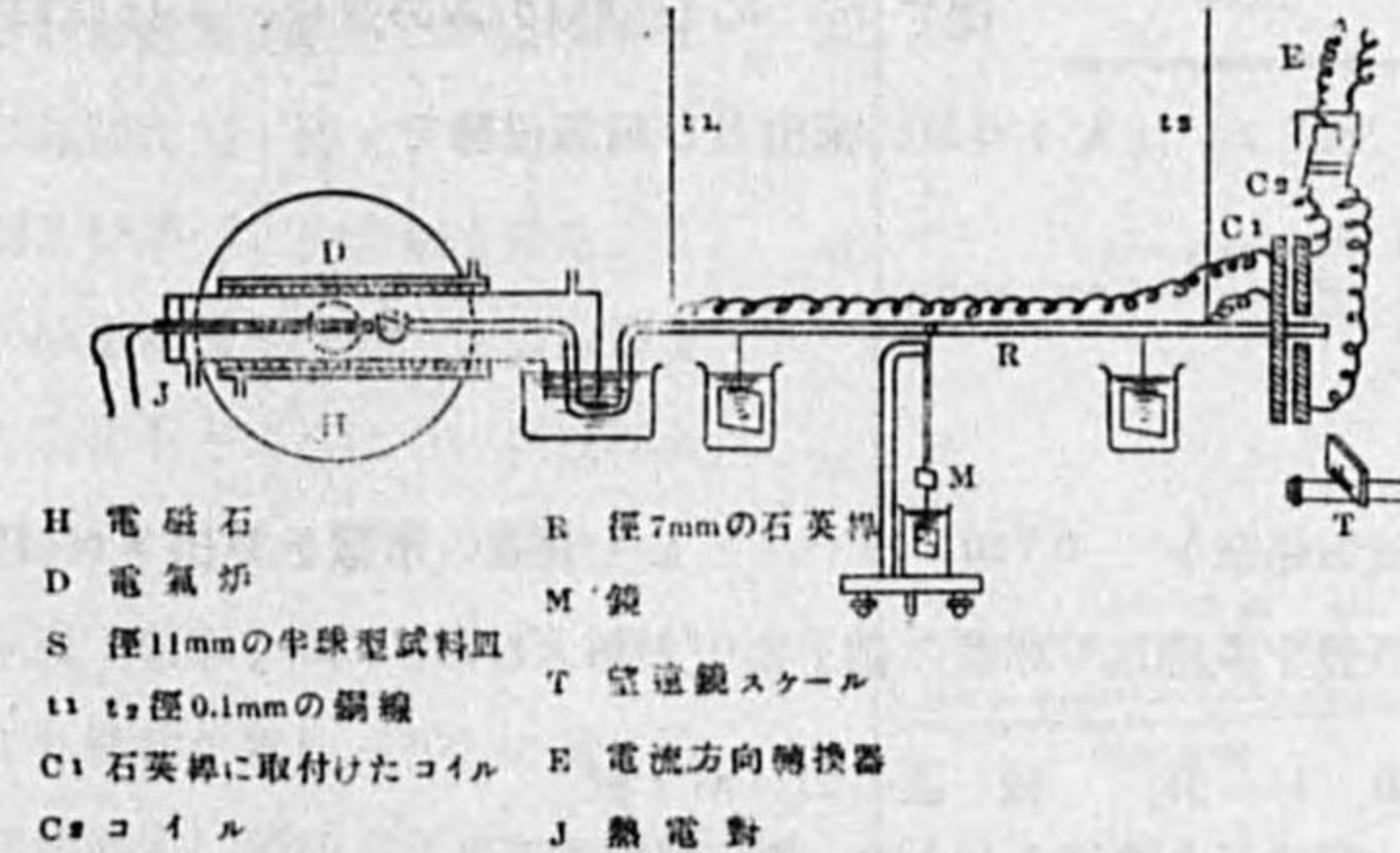
a. 測定方法

1). 測定方法及び装置

磁氣を測定した方法は Weiss の方法を改良した Föex⁽¹⁾ の装置と同じ原理に依つたもので、木戸博士⁽²⁾の用ひた装置に多少の改良を加へ更に試料加熱用電気炉を取付けたものである。第 10 圖に装置の略圖を示した。

次にその改良した點を擧ぐるに、水平石英棒に取付けられたコイルに通ずる電流は之を

第 10 圖 磁氣係數測定装置略圖



二重吊した細線を経て流し、電流を送る爲に用ひられた水銀槽を除いた。従て水銀表面の酸化による煩雜を除く事が出来る。又石英棒の微動はその一部を別の可動臺に取付けた柱にガルバー用細線を以て鏡を吊し、1 m の

距離に於て望遠鏡スケールの方法によつて測定した。この方法に依る時は顕微鏡に依つて測定するよりも便利で且つ可動臺を動かして細線の間隔を加減し微動の擴大率を任意に變へる事が出来る。

電磁石間に挿入した電気炉はその外層に眞鍮製の冷却装置を具へた交流電気炉にして、外徑 43 mm 長さ約 20 cm あり、その中央部約 7 cm 間は温度殆んど一様である。尙熱の對流による動搖を防ぐ爲に可動棒の一部を變形して第 10 圖の如く、油槽によつて電気炉の内部と外氣とを遮斷した。又熱電對は薄い保護管に收め試料皿に取付けた。試料は粉末で特に酸化を防ぐ場合には硝子管又は水晶管を以て球を作り空氣を排除して封入した。

ロ). 磁場の強さ及び装置の常數

電磁石の磁場の強さは徑 11 mm 長さ 10 mm の小コイル及び彈動電流計を以て測定した。試料皿の位置に於ける磁場の強さ及びその勾配の關係は第 10 表の如くである。

(1) G. Föex & R. Forrer, Journ. Phys. et le Rad., 7 (1936), 180; G. Föex, Ann. de Phys., 16 (1921), 196.

(2) 東北帝大理科報告 21 (1932), 149.

第 10 表 電磁石の恒数

電流 (Amp.)	H (ガウス)	$\frac{\partial H}{\partial Y}$	$(H \frac{\partial H}{\partial Y})^{-1}$
0.05	8.13	2.228	55220×10^{-6}
0.06	9.78	2.715	37670
0.07	11.47	3.216	27110
0.08	13.29	3.663	20550
0.09	15.17	4.190	15730
0.10	17.15	4.886	11930
1.13	204.5	55.33	88.37
2.26	407.2	115.54	21.35
3.42	593.9	165.99	10.14

今磁場を H としその勾配を $\frac{\partial H}{\partial Y}$ とすれば

物質 1g に対する磁気係数の値 χ は

$$\chi = \frac{i - i_0}{m - m_0} \cdot \frac{C}{H \frac{\partial H}{\partial Y}} + \frac{1}{\rho} (\rho_a \chi_a)$$

で與へられる。上式中 i は容器に試料を充せる時に元の位置に戻す爲に C_2 コイルに流す電流、 i_0 は容器のみの時の電流、 m 及び m_0 は容器に充せる時及び容器のみの時の質量、従て $m - m_0$ は試料のみの質量、 ρ は試料の

密度、 C は装置の常数、 ρ_a 及び χ_a は夫々空氣の密度及び磁気係数で

$$\chi_a^{(1)} = 23.85 \times 10^{-6}$$

$$\rho_a = 0.0012$$

である。

今常温に於ける蒸餾水の磁気係数を -0.720×10^{-6} ⁽²⁾ とし装置の常数を算出すれば第 11 表の如くなる。尙水は蒸發を考慮して球狀の硝子器中し封入した。

第 11 表 装置の常数
(電磁石の電流 3.42Amp., 測定温度 25°C)

番 號	m_0 (g)	m (g)	$m - m_0$ (g)	i_0 (mA)	i (mA)	$i - i_0$ (mA)
No. 1	0.4082	0.9489	0.5407	1.82	0.23	-1.59
2	0.4442	0.7160	0.2718	1.74	0.94	-0.80
3	0.4746	0.4811	0.0065	2.01	1.82	-0.19
4	0.4100	1.1142	0.7042	1.57	-0.44	-2.01
5	0.6921	1.3535	0.6614	1.86	-0.09	-1.95
6	0.4832	0.6959	0.2027	1.64	1.04	-0.60

上の結果より

$$0.5000^{\circ} \text{水} \quad -1.472 \text{ mA}$$

なるを以て常数 C は

$$C = \left\{ -0.720 \times 10^{-6} - \frac{0.0286}{0.997} \times 10^{-6} \right\} \left\{ -0.002944 \times 10.144 \times 10^{-6} \right\}^{-1} = 25.07$$

となる。

(1) 曾根、東北帝大理科報告 8 (1919), 115; Phil. Mag., 39 (1920) 305.

(2) P. Séve Journ. de Phys., 3 (1912).

b. Fe_2O_3 の磁気

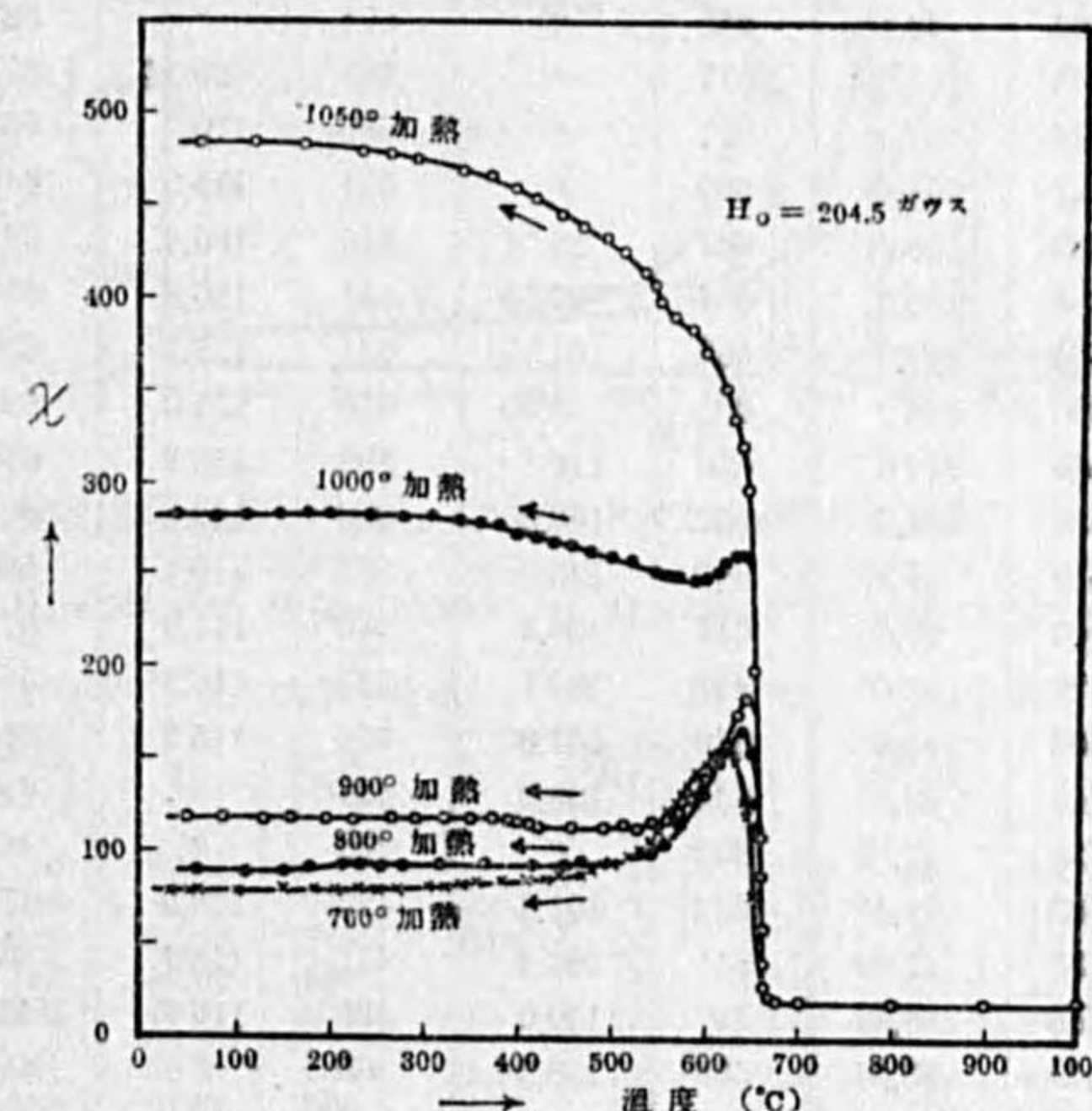
1) 加熱温度と磁気

Fe_2O_3 は電解鉄を鹽酸を以て處理しアンモニアで中和後よく洗滌した水酸化鉄を 150° に於て数時間加熱脱水したもので、その化學成分は次の如くである。

T. Fe	M. Fe	FeO	Fe_2O_3
66.94%	痕跡	0.28%	99.76%

第 11 圖 Fe_2O_3 の加熱後冷却中の磁気

この試料を空氣中變態點以上の温度に於て加熱し、冷却中に於ける磁気係数を 204.5 ガウスの磁場に於て測定するに第 11 圖及び第 12 表の如くなる。この結果に於て 700° より冷却する場合を考ふるにその係数初め約 20×10^{-6} (以下 $\times 10^6 = \chi$ を以て係数を表はす) で、680° より變化を起し 670° に於て急激に増大し最高 159 となり再び稍々急に減少して 500° に於て



は 97 となり、其後は僅かに減少するのみで常温に於ては 80.3 の係数を示してゐる。

更にこの試料を 800°, 900°, 1000° に熱した際の冷却中に於ては、變態點以上に於て何れも殆んど同じ値であるが、變態點を過ぎての増大率は加熱温度の上昇と共に大きくなり同時に磁気の最高點も高温側によつて行く。又其後の磁気の減少も加熱温度と共に小さくなり常温に於ては夫々 92, 119, 286 と急激に増加してゐる。

更に 1050° に加熱せる後冷却する時は變態後磁気の減少する事なく益々増大し、580° 附近に於て僅に Fe_3O_4 の變態を示し其後緩やかに常温に於ては 485 となる。

以上は繰返し加熱した場合であるが、1000°, 1100°, 1300° に加熱後空中冷却した試料に就ての 750° 迄の加熱中及び冷却中の變化は第 12 圖及び第 13 表の如くである。この場合に於ける常温の係数は加熱温度高いもの僅に大で夫々 36, 41, 65 である。加熱中に於ては何れも温度の上昇に伴ひ次第に増大し 500° 附近よりは急激に大きくなり、640° に於て最大となり、次で激減して大部の磁気を失ふ。然るに冷却の際は、變態後は加熱温度に

第 12 表 Fe₂O₃ の冷却中の磁気

H₀ = 204.5 ガウス 重量 = 0.4303g

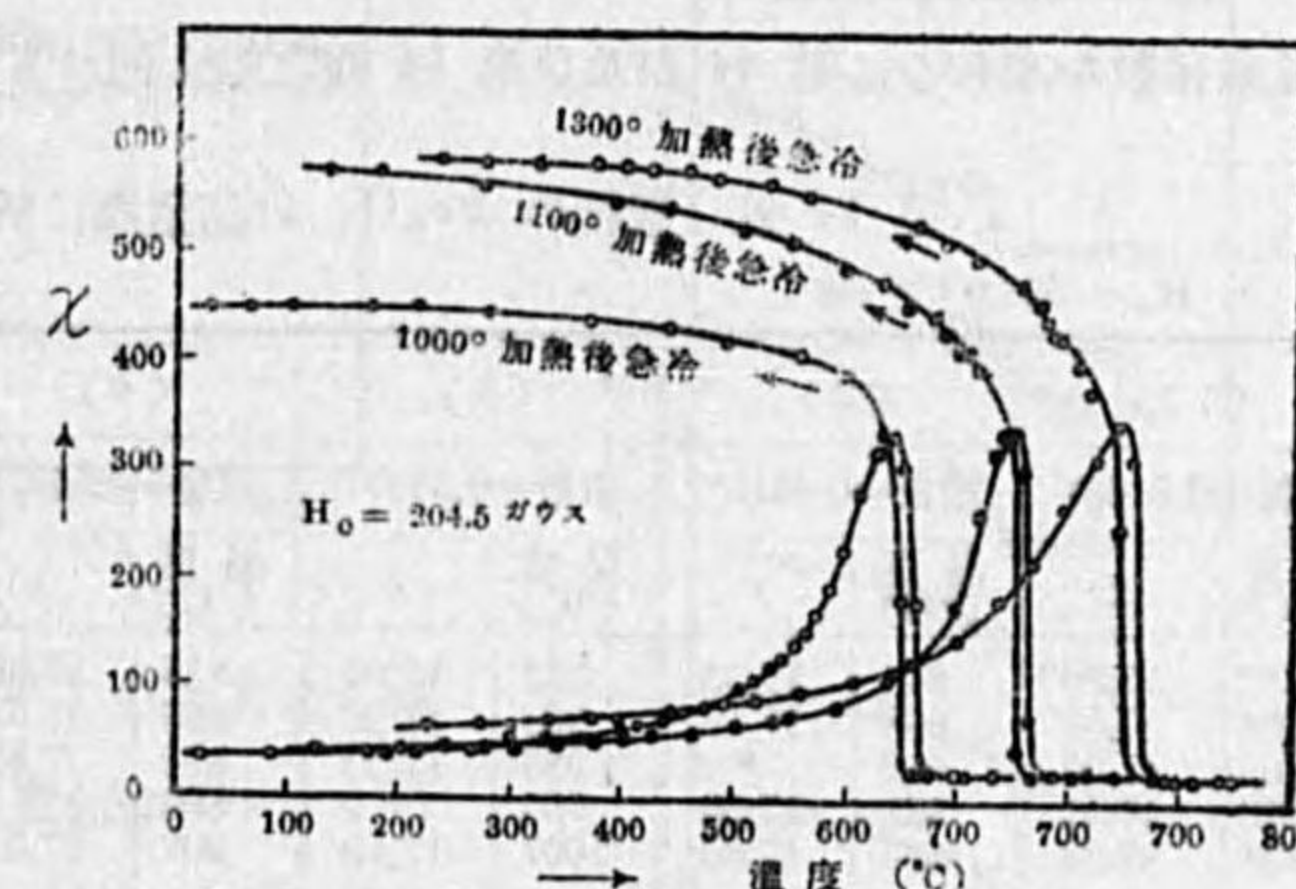
700°Cより冷却		800°Cより冷却		900°Cより冷却		1000°Cより冷却		1050°Cより冷却	
温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ
700	20.14	709	19.62	720	19.62	709	19.14	745	20.00
681	"	699	"	694	"	693	"	709	"
664	44.47	686	"	671	"	687	"	688	"
653	78.76	677	"	667	29.34	672	"	674	"
644	121.5	671	"	659	110.7	653	200.8	664	30.89
627	151.4	669	"	651	119.2	649	222.0	652	170.3
620	158.6	667	28.31	646	186.4	642	264.6	646	298.1
608	156.5	664	27.58	641	185.8	633	264.1	638	323.3
596	149.3	662	61.78	631	176.1	630	263.6	630	338.2
586	145.2	658	88.55	618	157.0	622	258.9	620	351.6
560	124.6	656	116.3	596	133.8	616	255.3	615	358.3
536	107.6	652	130.8	576	123.6	608	253.3	598	371.2
519	99.87	650	145.2	563	119.4	588	252.8	582	385.1
501	97.30	647	156.5	542	117.9	572	"	564	393.8
477	92.66	642	162.7	527	116.3	540	257.4	547	407.7
466	91.63	640	167.8	514	115.8	510	261.5	531	417.0
445	88.55	635	168.9	488	"	494	262.5	520	421.6
428	87.52	632	"	456	"	487	"	510	429.9
405	86.49	624	161.6	423	116.9	473	267.2	492	433.5
383	87.00	611	153.4	413	118.4	453	270.8	468	440.7
360	86.49	597	139.0	388	119.9	423	271.8	442	446.8
344	85.46	588	128.2	365	"	419	274.9	417	457.7
322	83.40	574	117.9	346	"	382	278.5	398	462.3
305	"	564	112.2	313	"	367	279.0	370	468.5
275	82.88	557	107.1	275	"	344	285.2	339	472.6
254	81.85	541	101.4	249	"	327	283.1	296	477.7
234	81.34	517	98.84	213	"	317	"	264	482.4
207	"	491	96.78	178	"	296	"	234	"
183	80.82	470	"	143	119.4	254	"	187	484.0
163	"	451	95.24	105	"	244	"	165	485.5
138	"	416	92.66	73	"	175	285.7	150	"
113	"	399	"	56	"	163	"	136	"
102	"	382	"	44	"	113	"	87	"
77	"	330	93.18	"	"	93	"	62	"
62	80.31	278	"	"	"	62	"	"	"
50	"	252	92.66	"	"	40	"	"	"
38	"	210	"	"	"	"	"	"	"
32	"	163	91.63	"	"	"	"	"	"
		117	"	"	"	"	"	"	"
		92	"	"	"	"	"	"	"
		62	"	"	"	"	"	"	"

よつて差異を生じ高温度に熱處理したもの：方磁気大である。

特に 1100°, 1300° のものに於ては 580° 附近に僅かではあるが Fe₃O₄ の變態を示してゐる。

上述の結果より見れば加熱温度が磁性に影響を及ぼすもので、特に 1100° 以上に加熱する時は一部解離を起すものである事が知られる。

第 12 圖 Fe₂O₃ の高温度より急冷せるもの：加熱冷却中の磁気



第 13 表 高温度熱處理後の Fe₂O₃ の加熱中及び冷却中の磁気

H ₀ = 204.5 ガウス 重量 = 0.5946g				H ₀ = 204.5 ガウス 重量 = 0.5968g				H ₀ = 204.5 ガウス 重量 = 0.2612g			
1000°Cより大氣中冷却				1100°Cより大氣中冷却				1300°Cより大氣中冷却			
温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ
26	36.38	649	305.5	26	40.83	743	20.64	26	64.46	645	254.4
90	37.86	676	23.76	80	41.95	718	20.02	73	66.16	620	377.4
131	38.98	692	"	121	43.43	690	"	104	67.85	608	400.3
173	40.83	711	20.27	163	44.92	672	"	134	69.55	594	421.5
202	42.69	737	20.01	203	47.51	618	397.2	172	71.25	586	429.2
240	45.66	765	20.64	241	50.86	664	23.39	199	73.79	579	441.9
275	48.26	"	"	285	51.60	659	48.63	244	77.18	570	457.2
301	51.60	725	20.76	306	54.57	653	216.0	281	82.27	551	470.7
336	54.94	698	"	335	57.17	642	334.8	317	90.75	514	497.0
363	59.02	668	"	365	60.14	618	397.2	359	97.54	488	512.3
399	63.11	659	25.24	403	65.70	610	408.3	407	108.6	458	526.7
419	67.56	648	185.6	440	70.90	598	415.8	456	125.5	365	555.5
440	72.76	631	335.2	464	77.58	586	430.6	501	152.7	327	563.2
453	76.47	620	382.3	493	86.49	577	441.7	540	182.4	283	569.1
475	83.15	601	389.8	538	108.4	553	456.6	564	219.7	259	574.2
520	108.8	558	408.3	597	180.0	531	475.1	597	271.4	224	576.7
534	117.3	496	419.5	620	259.8	498	490.0	625	317.2	200	580.1
546	128.4	441	430.6	636	320.4	449	512.3	641	347.7	173	582.7
553	141.8	368	438.0	648	334.1	408	523.4	653	317.2	123	"
562	152.9	280	445.5	653	305.9	340	542.0	676	24.60	77	"
572	170.4	213	449.2	664	75.36	292	549.4	696	20.35	38	"
586	192.3	178	"	676	23.02	173	560.5	750	20.75	"	"
597	228.7	108	"	709	"	84	564.2	"	"	"	"
610	276.9	68	"	743	20.64	38	"	741	20.30	"	"
625	317.4	38	"	765	"	"	"	711	21.20	"	"
642	335.2	"	"	"	"	"	"	687	22.90	"	"

ロ). 1030°C に於ける磁気の変化

以上の結果より熱處理温度を冷却後常温に於ける関係を見るに第 13 圖の如く、繰返し加熱したものに於ては 900° 以上より急激な増大あり、又大氣中冷却したものに於ては 1100°

以下に急激な減少がある。

今鑛石及び合成した Fe_2O_3 を採り磁場を強くし $H_0 = 593.9$ ガウスに於て 850° 以上の磁気係数を求むるに第 14 表及び第 14 圖の如く何れも 1025° 迄は多少の減少を示し、

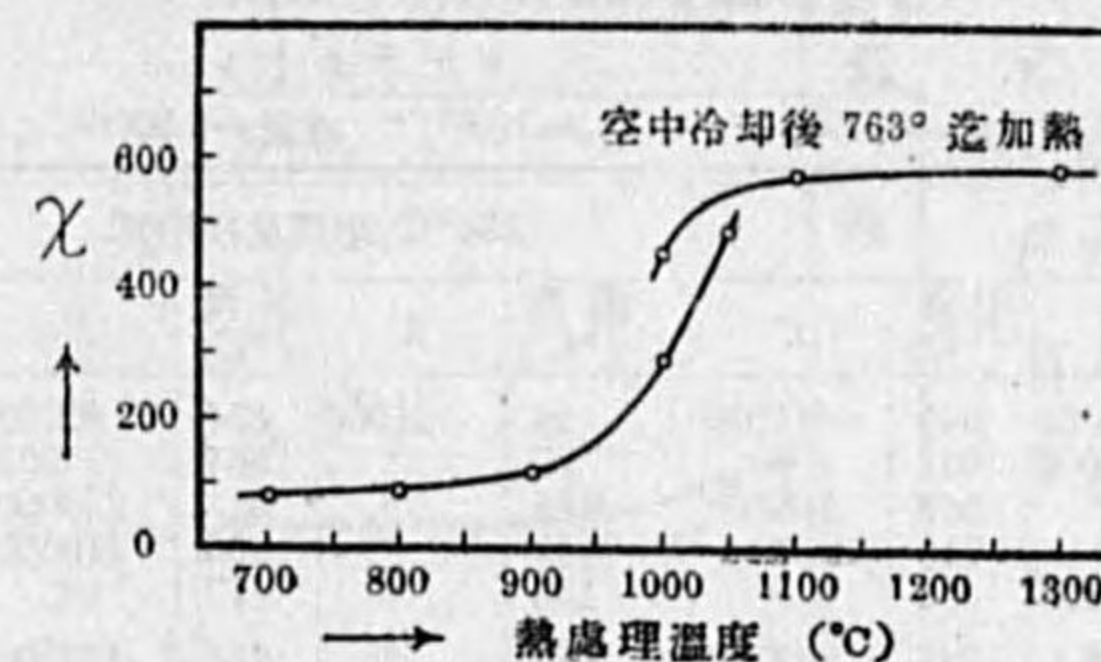
第 14 表 數種の Fe_2O_3 の高温度に於ける磁気

$H_0 = 593.9$ ガウス

(1)		(2)		(3)		(4)		(5)		(6)	
重量=0.5445g		重量=0.4015g		重量=0.5337g		重量=0.5427g		重量=0.6141g		重量=0.5401g	
温度 ($^\circ C$)	χ	温度 ($^\circ C$)	χ	温度 ($^\circ C$)	χ	温度 ($^\circ C$)	χ	温度 ($^\circ C$)	χ	温度 ($^\circ C$)	χ
832	17.66	844	17.33	952	17.33	838	17.68	857	17.53	859	17.61
854	17.57	898	17.12	963	17.28	868	17.61	882	17.46	882	17.62
865	17.55	912	"	986	17.23	882	17.57	901	17.47	920	17.54
876	17.41	928	17.06	995	"	895	"	921	17.43	941	17.44
898	17.28	935	17.00	1007	17.19	907	17.53	946	17.39	984	17.35
913	17.24	950	"	1020	17.23	920	17.48	966	"	997	17.30
930	17.15	963	"	1027	16.90	939	17.34	974	17.31	1009	17.26
944	17.10	979	16.93	1040	16.80	954	"	991	17.26	1013	17.21
955	17.05	997	"	1060	16.76	963	17.20	1015	17.22	1017	17.26
974	"	1013	16.81	1073	"	993	17.11	1020	17.18	1033	16.93
988	17.01	1028	16.43	1088	16.71	1009	"	1025	17.06	1050	"
995	17.05	1052	16.49	1101	"	1019	17.06	1046	16.85	1072	"
1007	"	1065	16.43	1115	"	1028	16.92	1059	"	1082	16.88
1019	16.54	1078	16.37	1126	16.66	1052	16.74	1095	16.81	1113	"
1052	"	1086	"	"	"	1061	16.78	1122	16.73	1135	16.83
1082	16.59	1094	"	1122	16.71	1089	"	1135	16.69	"	"
1094	16.54	1123	"	1106	16.66	1096	"	"	"	1129	"
1110	"	1135	16.24	1083	16.71	1109	16.74	1125	"	1104	"
1135	16.49	"	"	1122	"	1122	"	1098	16.57	1087	"
"	"	1133	16.30	1043	"	1133	16.69	1083	16.81	1055	16.88
1128	16.54	1109	16.24	1032	"	"	"	1067	16.85	1039	16.93
1113	"	1096	"	1024	16.95	1128	"	1060	"	1030	16.97
1092	16.49	1082	"	1016	17.23	1082	16.78	1051	16.89	1010	17.21
1076	16.54	1073	16.37	1006	17.28	1065	16.83	1035	16.93	963	17.40
1048	"	1060	"	987	17.33	1041	16.78	1030	17.10	941	17.44
1028	"	1052	16.43	951	17.28	1028	17.06	980	17.31	928	17.49
1023	16.77	1032	16.81	"	"	1012	17.11	955	17.35	902	17.58
1005	17.01	1013	16.93	"	"	999	17.16	935	17.43	887	17.67
984	17.05	998	17.00	"	"	979	17.20	907	17.51	"	"
957	17.15	984	17.06	"	"	965	17.25	882	17.54	"	"
920	17.29	965	17.00	"	"	944	17.30	"	"	"	"
899	17.37	950	17.06	"	"	916	17.48	"	"	"	"
876	17.50	920	17.12	"	"	899	17.53	"	"	"	"
"	"	909	17.19	"	"	880	17.56	"	"	"	"
"	"	894	17.24	"	"	861	17.60	"	"	"	"
"	"	863	17.35	"	"	"	"	"	"	"	"

	T. Fe	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	MnO
(1) ジョホール産赤鉄鑛	69.60	2.01	97.30	0.23	0.10
(2) 電解鉄を水酸化物とし乾燥	69.97	0.32	99.52	0.07	0.09
(3) 硫酸第二鉄を加熱脱硫	69.84	0.46	99.36	0.32	0.16
(4) 電解鉄を塩化鉄とし加熱	—	—	—	—	—
(5) 桃冲産赤鉄鑛	69.91	0.88	99.04	0.26	0.06
(6) Fe_2O_3 を硼砂にて溶解し結晶質にしたもの	70.11	0.31	99.90	0.04	0.06

第 13 圖 Fe_2O_3 の熱處理温度と磁気



この温度に於て急に減少し、 1030° に終り其後も僅かに減少を續ける。然し乍らこの變化は僅少なもので係數 $0.5 \sim 0.4$ 程度のものに過ぎない、而してこの變化は可逆的にして冷却の際には上記の温度に於て磁気を増す。

第 14 圖 數種の Fe_2O_3 の高温度に於ける磁気



(1)~(6) 第 14 表参照

c. 鉄、セメンタイト、 Fe_3O_4 及び FeO の磁気

使用した装置は元來常磁性及び反磁性物質即ち弱磁性物質の磁気係数を測定するもので鉄等の強磁性物質を測定するには適しない。即ち有効磁場を求め難く眞の係数は求め得られないが外部磁場の強さ及びその勾配をその儘使用して計算しも磁性の變化を十分に窺ひ得るを以て、著者は便宜上この方法を使用した。以下この意味に於ける係数を χ' を以て表はす事とした。

イ). 鉄、セメンタイト、 Fe_3O_4 の高温に於ける磁気の強さ及び變態點

鉄、セメンタイト、 Fe_3O_4 の磁気は何れも $H_0 = 10.6$ ガウスの磁場に於て實驗した。測定結果は第 15 表及び第 15~17 圖の如くである。是によれば鉄、セメンタイトは何れも温度の上昇と共にその値を増し、變態前 $40^\circ \sim 60^\circ$ で最高となり次で急激に減少して變態點より $5^\circ \sim 10^\circ$ の高温度で全くその變化を終る。又冷却の際には變態點より $10^\circ \sim 20^\circ$ 低い温度に於て増加し始め急激に増大し變態後の磁気は加熱の際よりも大きい。

Fe_3O_4 は 580° に磁気變態を有しその磁気は 560° より急速に減少し變態點に於て略々消失する。又冷却の際には 545° 附近で急激に増大し變態後の値は加熱前の値よりも遙かに大である。

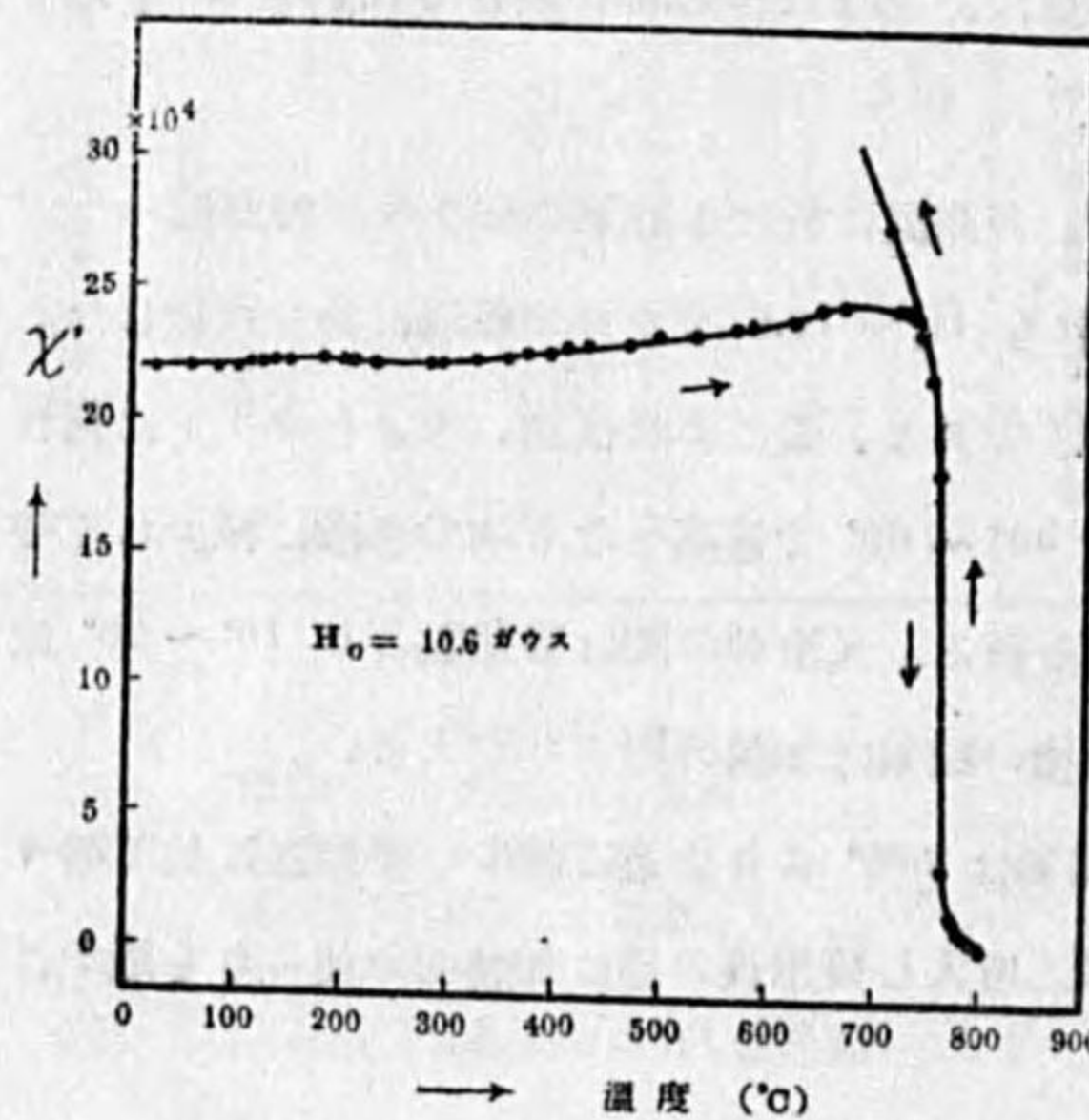
第 15 表

セメント、還元鉄及びマグネタイトの加熱中及び冷却中の磁気

セメント H ₀ =10.6 Gauss 重量=0.7818g				還元鉄 H ₀ =10.6 Gauss 重量=0.3565g				マグネタイト H ₀ =10.6 Gauss 重量=0.5006g			
304°C 加熱及び冷却				843°C 加熱				584°C 加熱及び冷却			
温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'
25	80110	302	29950	26	219500	645	244200	26	121000	574	40670
35	"	290	29740	57	220000	651	"	87	"	584	203
50	81060	273	"	83	"	669	246400	105	"	513	220600
67	82340	266	29950	102	"	716	"	141	"	495	219600
88	82830	251	30060	120	221800	721	"	153	"	477	"
99	84260	232	30070	136	"	735	239700	189	"	451	222700
124	86810	224	30090	151	222400	743	233000	204	"	435	"
133	87560	219	30280	185	222700	751	216200	224	"	398	234700
135	87660	215	30600	200	223300	759	183700	236	121500	354	225700
153	89580	212	30710	211	223600	765	30400	243	"	318	226700
164	90540	205	31030	230	"	771	14340	284	"	298	"
175	91820	203	31560	294	"	775	10530	304	"	283	227800
183	"	198	31880	325	224000	778	8280	320	122000	253	230800
193	85320	195	32620	344	"	779	6490	338	122500	213	"
198	70720	193	33370	359	225000	785	4700	363	"	165	232800
203	49310	185	46120	372	226200	790	3580	387	123000	134	233900
205	43450	179	70300	393	"	796	2680	444	128100	113	"
208	33900	173	82770	408	229000	797	1300	464	129100	84	"
212	32300	171	90440	432	230700	801	0000	478	130100	62	234900
213	31340	163	94170	468	233000	808	"	490	131200	54	"
223	30350	154	95870	494	235200	818	"	520	132200	"	"
234	30070	145	96400	528	"	830	"	541	133200	"	"
244	30060	126	96190	566	237400	835	"	552	"	"	"
254	"	105	96020	581	"	842	"	556	"	"	"
262	29950	93	94490	593	238000	843	"	560	134200	"	"
304	"	50	91930	620	239700	"	"	568	134100	"	"

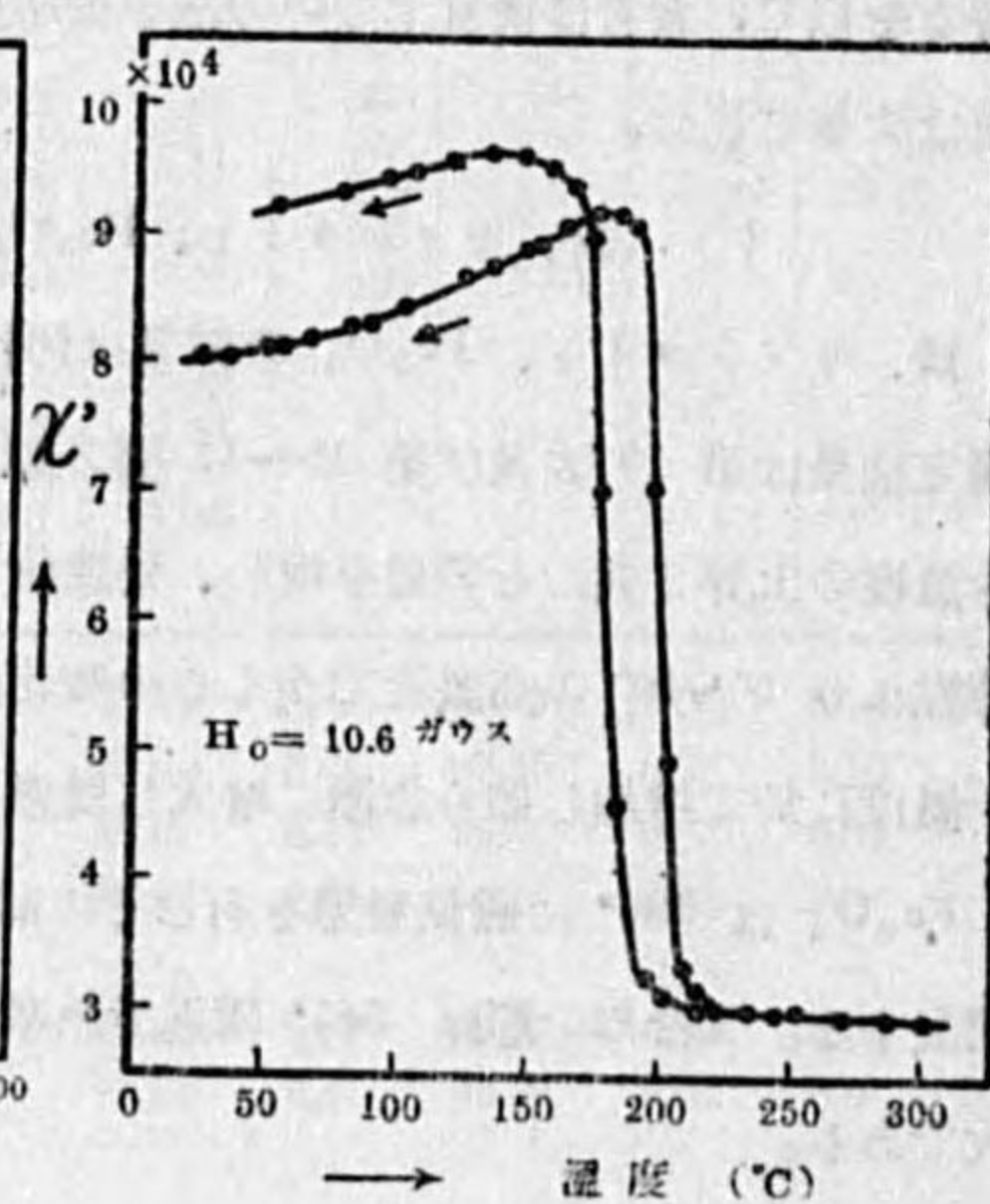
第 15 圖

鉄の高温度に於ける磁気

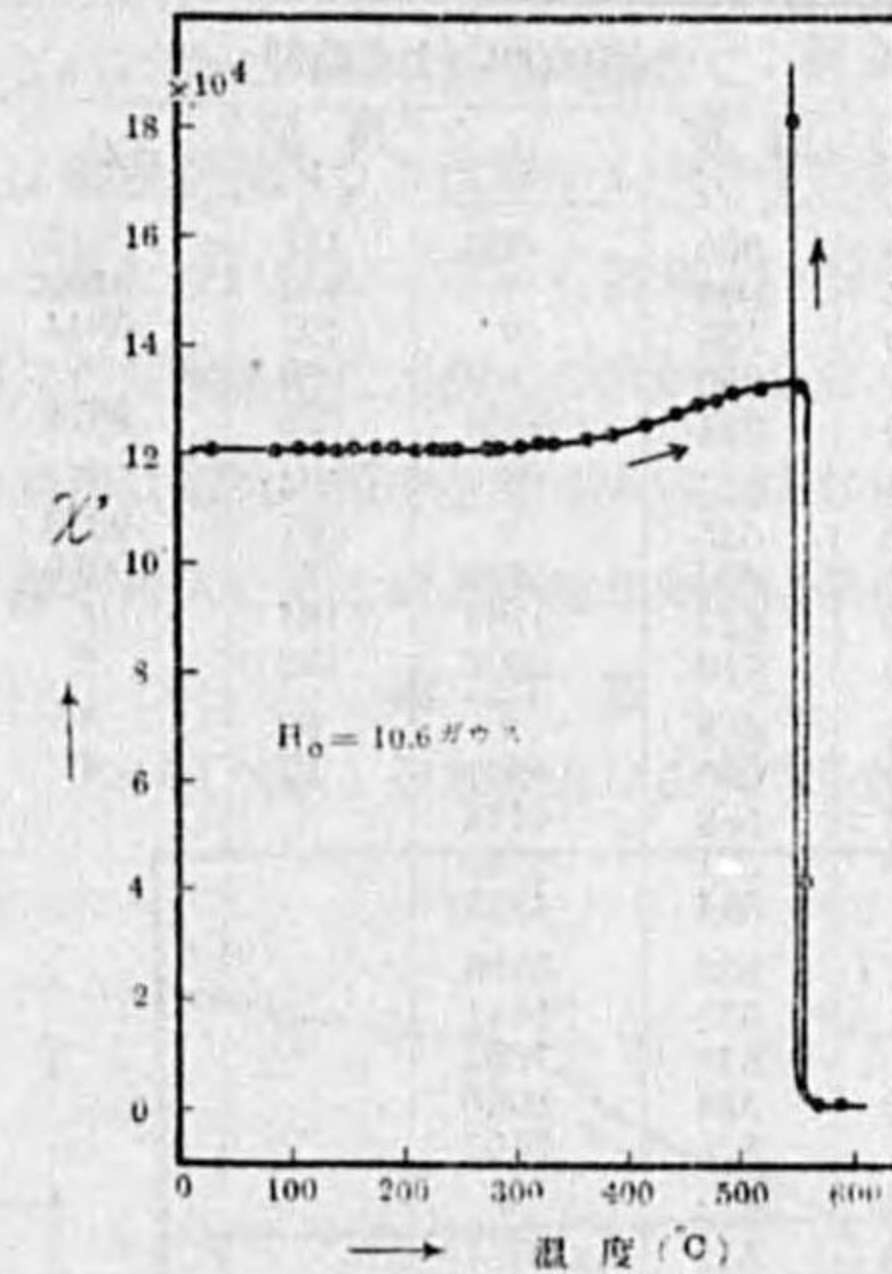


第 16 圖

セメントの高温度に於ける磁気



第 17 圖
マグネタイトの高温度に於ける磁気



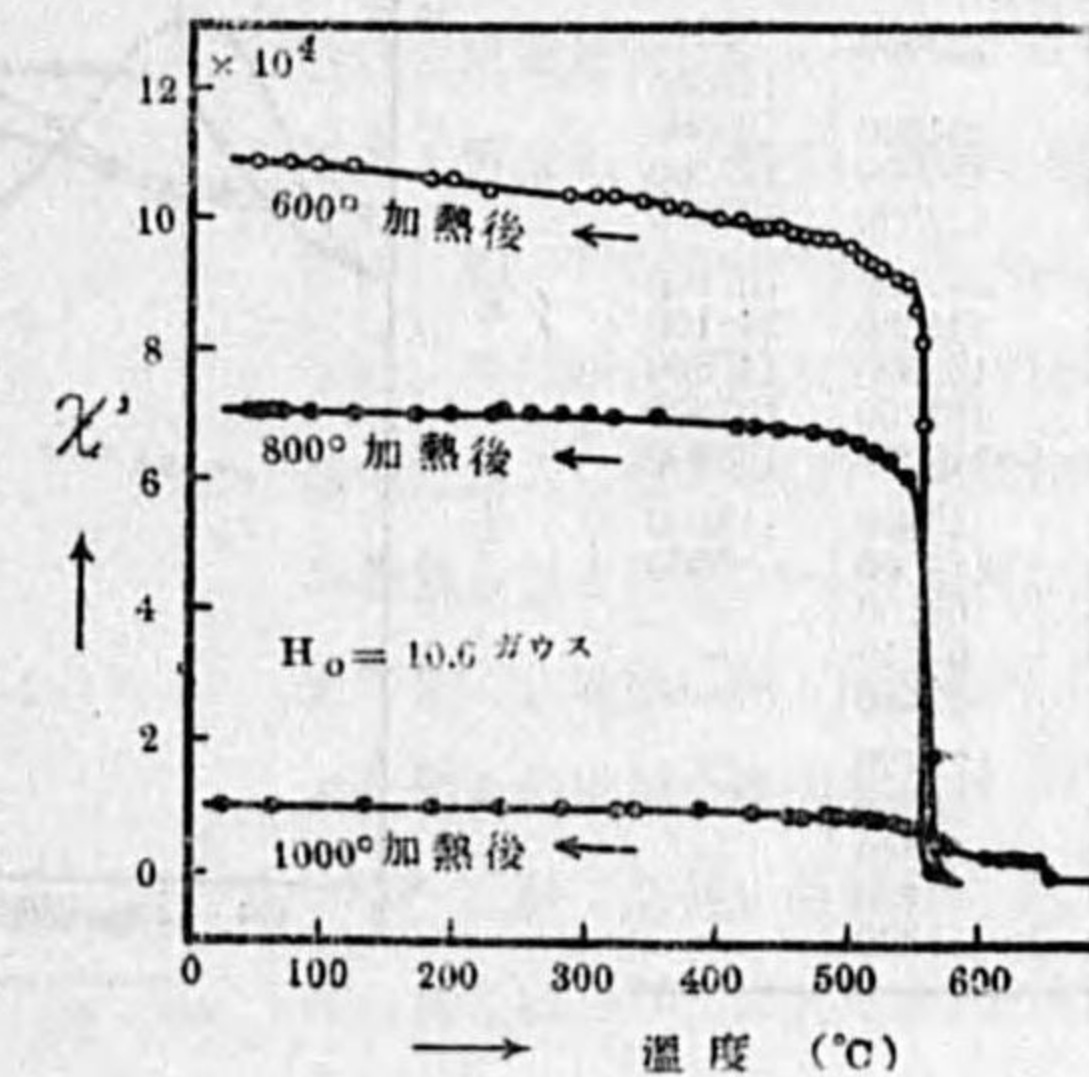
ロ) . 大気加熱による Fe₃O₄ 及び FeO の磁気の変化

鉄及び酸化鉄の磁気は上に述べた如く、物質により非常な相違があり且つ又独自の變態点を有するを以て、加熱中及び冷却後に於ける磁気を見る時はその酸化の程度を窺ひ得るものである。酸化は温度及び時間の函数である。従て上昇及び下降の速度に左右される事大なるを以て實驗に際しては一樣な變化率とする事が必要である。又その温度の上昇及び降下中にも酸化は進行するものなるが故に測定は冷却中に行ひ且つ其速度を大にし 1 時間約 800° をした。

Fe₃O₄ に就て 600° 以上の加熱後冷却中の測定結果は第 18 圖及び第 16 表に示した。600°

のものは變態後温度の下降と共に多少磁気を増す。然るに 800° 及び 1000° に加熱したものは變態後磁気を増す事次第に小さなり其後常温迄は殆んど變化しない。尙 1000° に加熱したものは Fe₂O₃ の變態をも示してゐる。又繰返し加熱した場合の高温度及び冷却後の磁気は第 19 圖及び第 17 表の如くで、加熱中は温度の上昇と共に次第に増大し 400° に於て最大となり、次で減少して 550° 前後に於て磁気を失ふ。而して加熱後常温に於けるものは初め温度と共に増大し、350°

第 18 圖・磁鉄礦の加熱後冷却中の磁気



附近に於て最大となり之れよりは次第に減少するが 1000° に於ても尙僅かの磁気がある。尙 400° 以下に於ける大気中加熱した場合、真空封入して酸化を防いだ場合と熱天秤による重量の變化を對照して見るに第 20 圖の如く、磁気の強さは酸素の侵入によつて増加する事は明らかである。何となれば前の熱天秤と化學成分の關係よりすれば 300°, 400° に於ては夫々 0.39%, 0.78

第 16 表 マグネタイトの冷却中の磁気

H₀ = 10.6 ガウス 重量 = 0.5912g

600°C より冷却		800°C より冷却		1000°C より冷却					
温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'
582	000	456	98260	574	000	900	000	467	9275
578	537	454	99340	557	1344	800	"	453	9409
573	"	452	99070	540	61830	700	"	427	9544
568	672	446	99470	529	64120	650	"	388	"
566	1075	443	100100	516	65330	644	3360	339	9678
563	1882	427	100400	502	66540	640	"	324	"
558	13440	425	100800	486	67480	635	"	281	9818
556	34950	411	101100	468	68420	630	3629	237	10080
553	57800	370	102300	444	69220	623	3764	184	"
551	81990	357	103100	423	69960	619	3898	133	"
548	87370	338	103900	408	69630	618	"	62	"
543	91670	317	104700	359	70570	603	4301	27	"
542	91540	304	104800	317	70970	578	4436	"	"
541	91410	285	105000	282	71110	571	4705	"	"
537	91540	274	105400	259	"	564	4839	"	"
533	"	244	"	235	"	556	5108	"	"
531	92350	194	106900	196	"	551	5511	"	"
523	93960	178	106500	167	"	543	7393	"	"
519	93830	118	108600	120	71240	534	8065	"	"
512	94630	95	"	105	"	520	8603	"	"
503	95710	73	108900	85	71110	514	"	"	"
497	96510	63	109000	69	71240	511	8757	"	"
488	97450	55	"	56	"	503	9141	"	"
477	98120	50	"	50	"	499	"	"	"
471	"	"	"	41	"	484	"	"	"

第 17 表

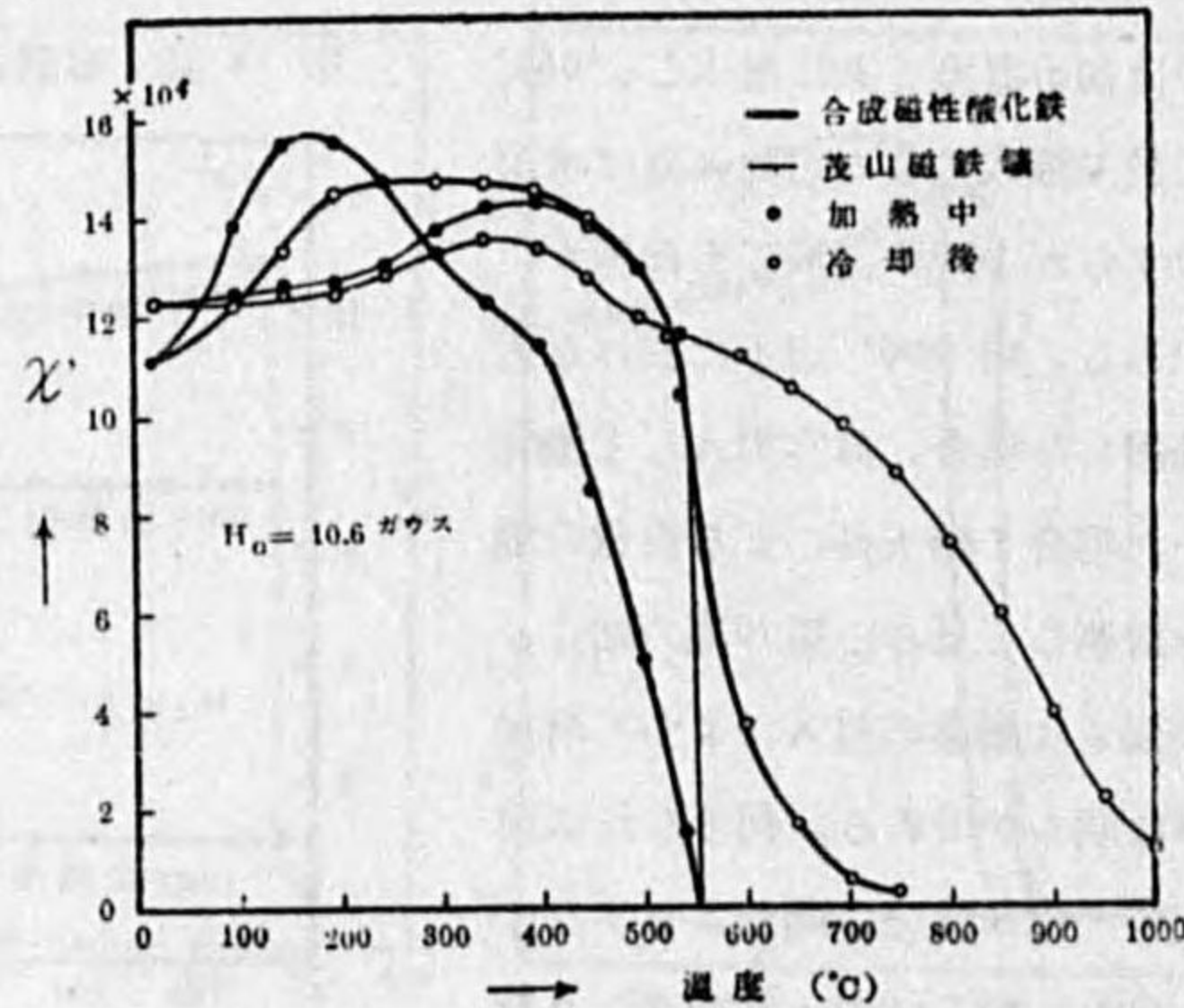
茂山産磁鉄礦の冷却後及び加熱中の磁気

H₀ = 10.6 ガウス 重量 = 0.4551g

温度 (°C)	冷却後 χ'	加熱中 χ'
20	123600	—
100	"	124600
150	124600	126500
200	125000	127300
250	129500	130000
300	132200	137100
350	135300	142100
400	133900	142600
450	127700	137600
500	119700	128900
540	115800	115800
600	113000	0000
650	104700	—
700	97240	—
750	87480	—
800	73420	—
850	59550	—
900	38660	—
950	21480	—
1000	11330	—

第 19 圖

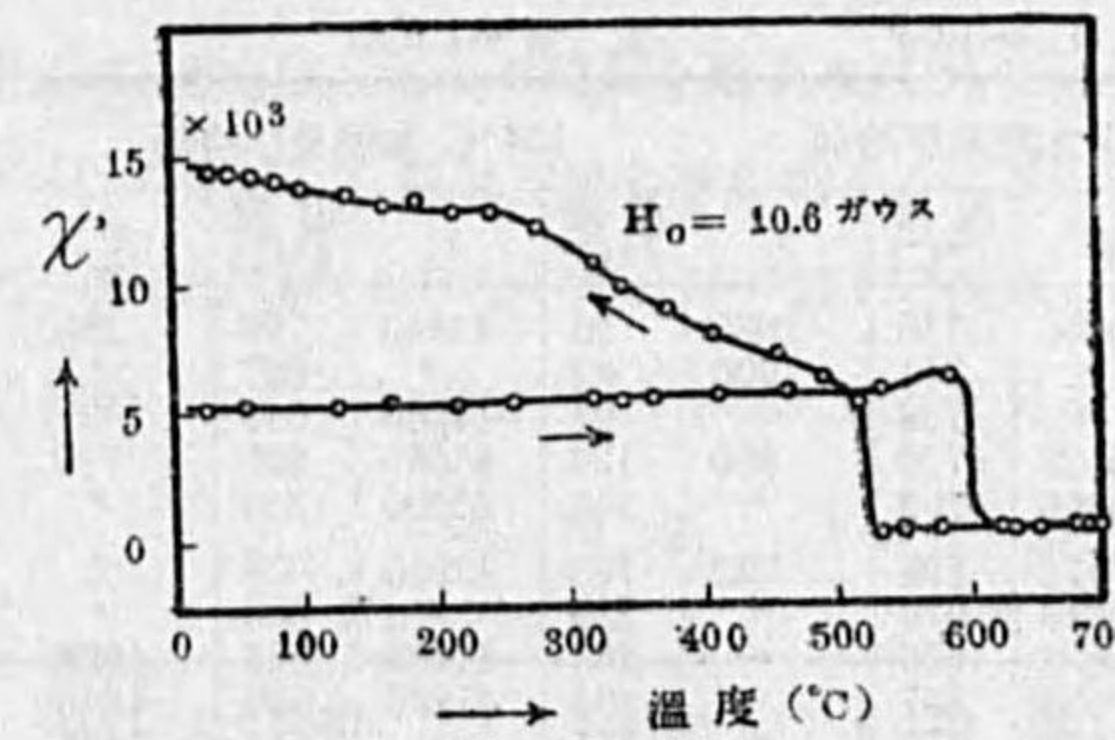
茂山産磁鉄礦及び合成磁性酸化鉄の大氣中加熱及び冷却の磁気



%の Fe₂O₃ を有すべき筈である。然るにこの Fe₂O₃ の磁気は非常に小でこの場合問題にならない、故に大氣中加熱の場合に χ' の増加するは酸素が侵入して反応する事によつて起るものと見なければならぬ。即ちこの考へから、侵入した酸素量に比例した量が完全な Fe₂O₃ を形作り磁気の減少を伴ふものとすれば、温度と酸素侵入による磁気増加関係は圖に於ける

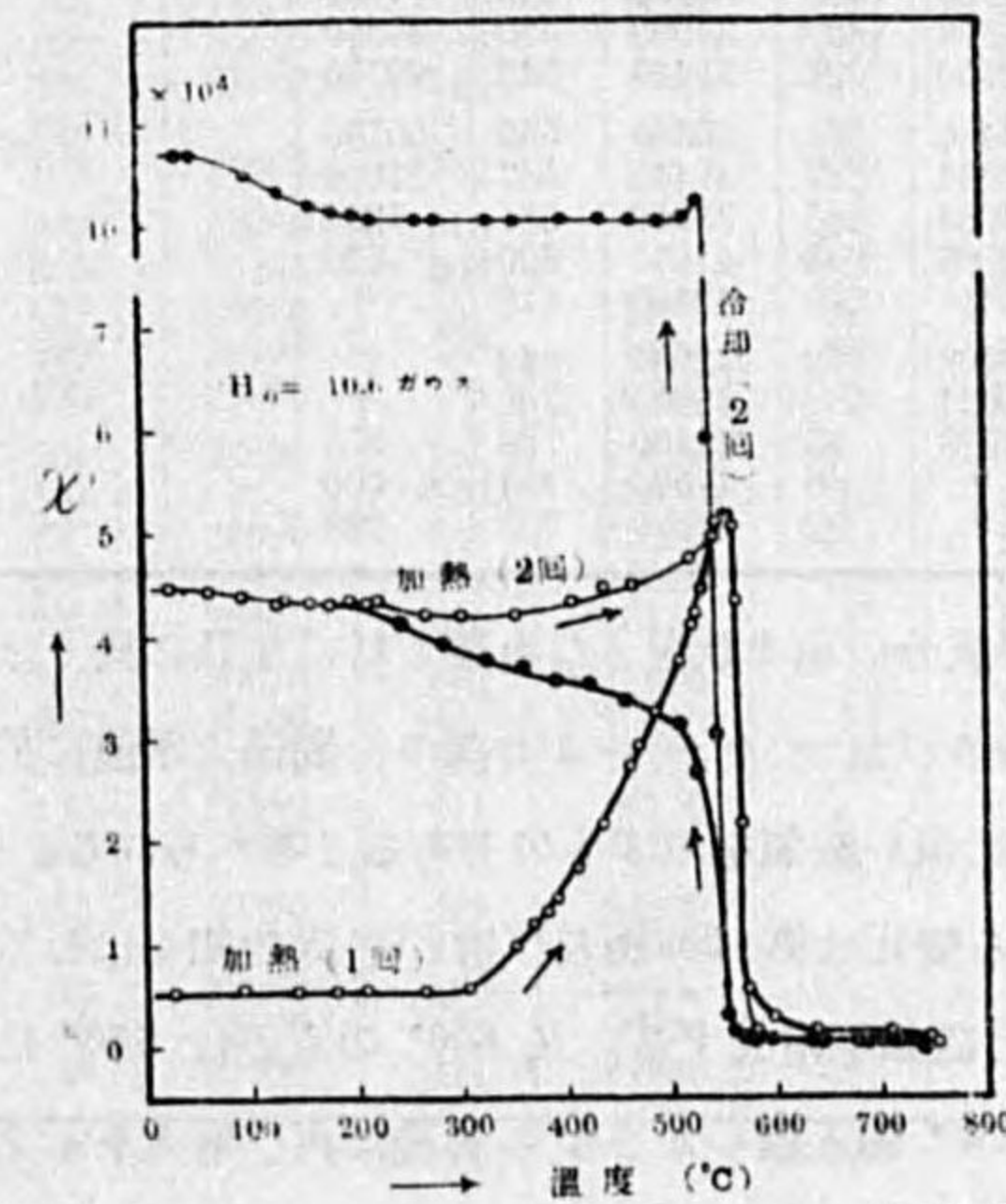
第 21 圖

FeO (塊状) の加熱及び冷却中の磁気

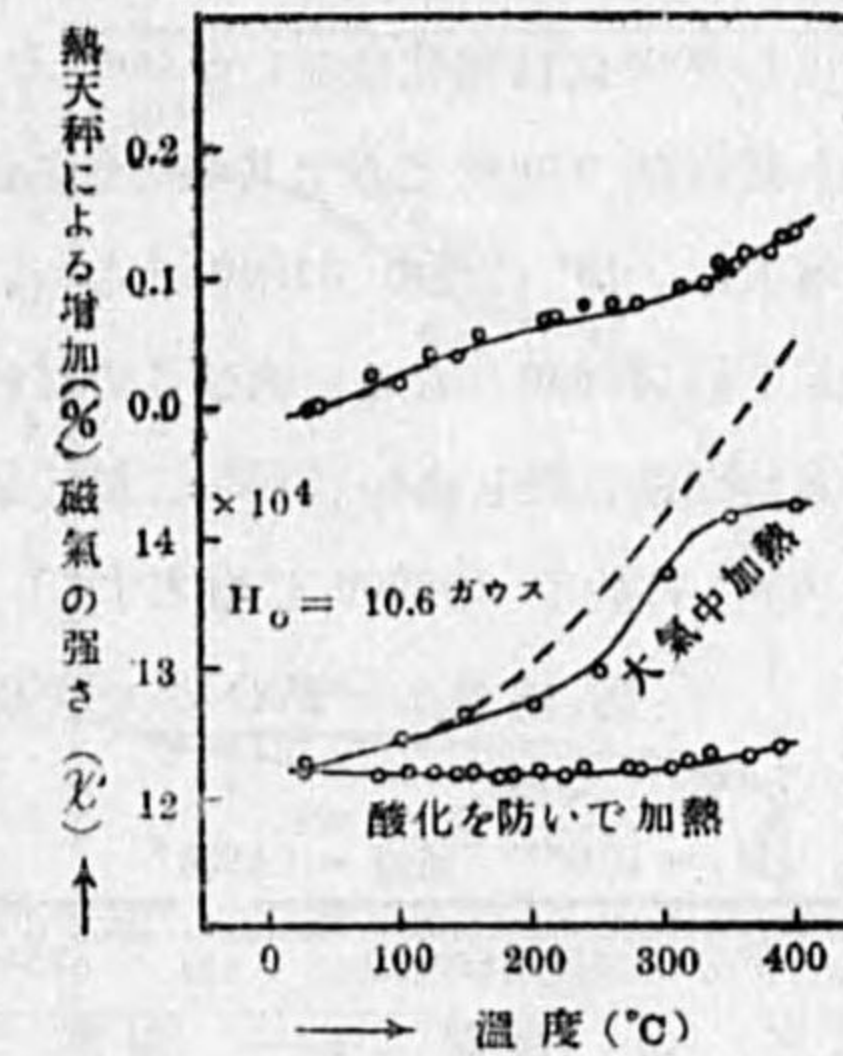


第 22 圖

FeO (粉末状) の加熱及び冷却中の磁気



第 20 圖 磁鉄礦を 400° 迄加熱せる場合の重量の變化と磁気



破線の如き形をこるものであらう。この見解及び第 18 圖より見れば Fe₂O₃ は 350° 附近より次第に増加を示すものでその傾向は熱天秤の結果と相一致する。

スケールより採つた FeO の化學成分は常温に於ては 21.74 % の Fe₃O₄ を含む結果となつてゐる。従て常温に於ける磁気係数は少くとも χ' = 26370 である筈である。然るに實測の結果は僅かに約 5250 でその約 20 % に過ぎない。今塊状及び粉末状のものを石英球中に封入し酸化を防いで加熱冷却中の磁気を見るに第 21~22 圖及び第 18 表の如く、塊状に於ては温度の上昇と共に僅かの増加の傾向を示すのみで 600° に於て急速に磁気を失ふ。又冷却に於ては 520° に於て急速に増加し

其後 240° 附近迄温度の下降と共に増加し其後は緩やかな傾斜を示して常温に至る。而して常温に於ては 14400 となり実験前後の重量には変化はない。然るに粉末状に於ては傾向を異にし 300° 迄は変化はないが 300° より分解し始めてその磁気は温度と共に増加し 570° に達し最高點 52000 となり其後急速に磁気を失ふ。而して冷却に際しては 550° に於て急激に増大し 510° に至り 31000 となり、230° 迄は増加して約 43000 となり其後は僅かに増加して約 45000 となる。再びこの試料を加熱する時は 230° 迄は冷却の時と同じ値を示し、其後別途の道を辿り 570° に於て最高 52000 となり、其後急速に磁気を失ひ、冷却の時 550° に於て 100000 に増大する。而して加熱前後の重量には変化がない。之等の結

第 18 表 FeO の塊状及び粉末状の加熱中並びに冷却中の磁気

塊 状 H ₀ = 10.6 Gauss 重量 = 1.1295g				粉 末 状 H ₀ = 1.06 Gauss 重量 = 1.1081g							
698°C 加熱及び冷却		754°C 加熱及び冷却		754°C 加熱及び冷却		754°C 加熱及び冷却					
温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'				
26	5240	407	7821	26	5256	746	1080	26	44640	709	288
56	"	372	8838	64	"	754	000	62	"	687	"
125	"	338	9541	95	"	738	"	93	44060	649	"
163	5318	317	10715	145	5328	720	360	129	43060	597	720
214	"	275	12044	179	5400	709	"	153	43200	585	"
259	"	244	12670	208	5472	698	792	193	42910	576	"
319	"	313	"	264	5616	676	"	224	"	568	"
341	5396	185	13139	306	5832	636	"	266	41900	564	1224
362	"	160	"	351	9936	597	"	302	41830	559	1440
413	5475	133	13452	370	11952	570	"	351	"	553	3168
464	5553	100	13765	391	14760	526	26570	408	43200	545	30310
535	5631	83	14078	410	17352	507	31320	440	44500	538	58970
584	6100	62	14234	433	21600	456	33700	468	44780		
620	813	44	14390	471	29376	423	34990	520	47160		
653	235	38	"	486	32400	391	35420	542	49750		
678	"	32	"	510	37440	361	36580	559	50760		
698	"	"	"	524	42264	327	37440	567	21600		
687	156	"	"	531	44784	285	38950	581	1224		
651	"	"	"	546	50760	245	41040	600	720		
631	"	"	"	564	43416	213	42480	618	"		
576	235	"	"	576	6408	173	42980	642	"		
551	"	"	"	597	3024	133	43200	700	"		
531	"	"	"	636	1728	95	43850	728	576		
488	6100	"	"	668	"	60	44500	754	000		
456	6961	"	"	709	"	32	44570	732	288		

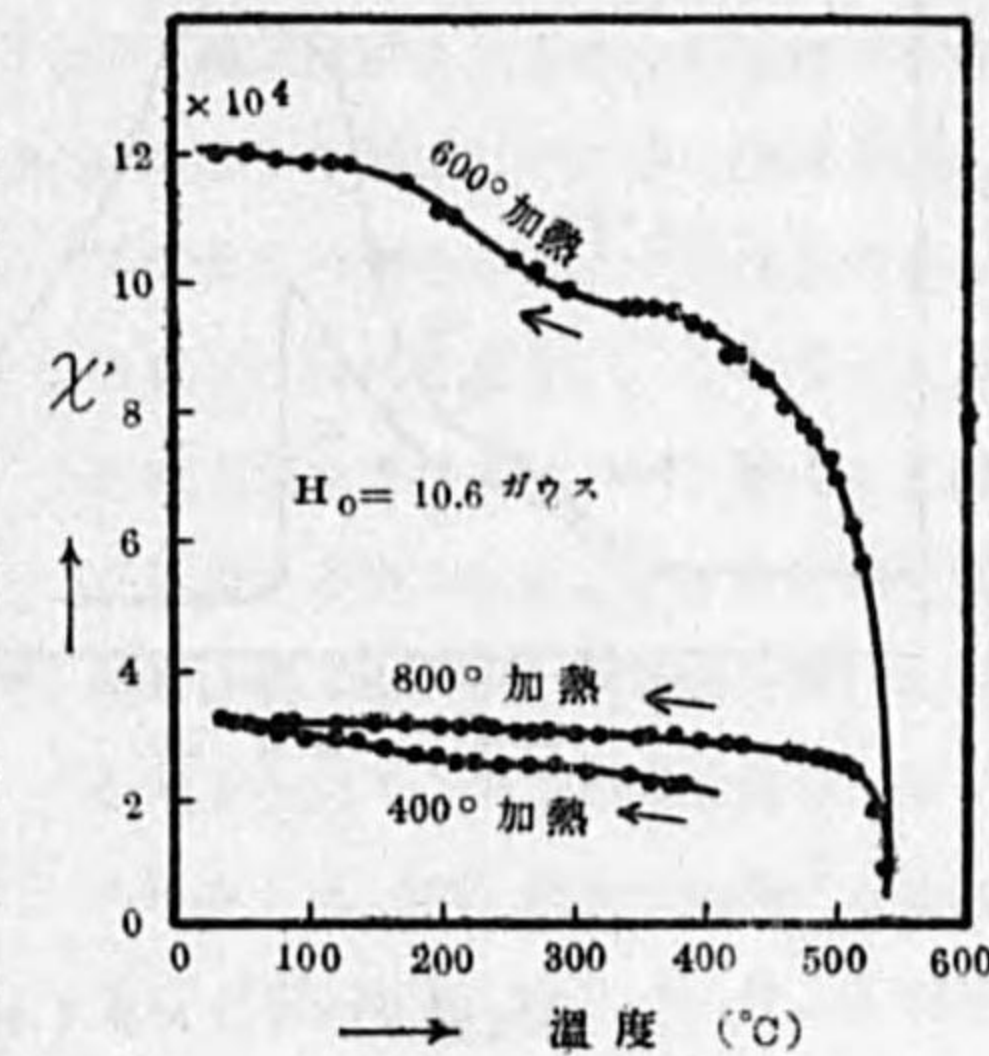
果より見るに高温度より急冷する時は化学成分の示す状況となり難く特に塊状に於ては困難を見得るを以て、試料は高温度より急冷されたスケールより採つた關係上常温に於て 21.74 % の Fe₃O₄ を有するに拘らず遙かに低い磁気を示すものであるを考へられる。

FeO 試料の大氣中加熱後冷却中に於ける變化は第 23 圖及び第 19 表の如くにして、400° 加熱のものは温度の下降と共に徐々に磁気を増大する。又 600° のものは 550° に於て Fe₃O₄ の磁気を示して急に大きなり 350° 附近緩やかとなり其後は再び増大を示す。

然るに 800° に加熱せるものは Fe₃O₄ の變態を示すのみで其後の値は殆んど相等しい。

而して常温に於ける値は 600° に加熱せるもの最大なる。之は Fe₃O₄ の含有量の大小によるに見得るもので、800° に熱すれば Fe₂O₃ の量の大小なる事を示すものである。尙加熱温度を冷却後常温に於ける磁気は第 24 圖及び第 20 表の如くにして、600° 附近で最大となりその前後は共に小である。600° 迄に於ける磁気に關しては、FeO の酸化して Fe₃O₄ となり磁気を増す事以外に FeO の分解して磁気を増す事も含まるゝから一概には述べられないが、600° 以上の磁気の傾向は少くも Fe₂O₃ の増加に因るを見る事が出来る。

第 23 圖 FeO の大氣中加熱後冷却中の磁気

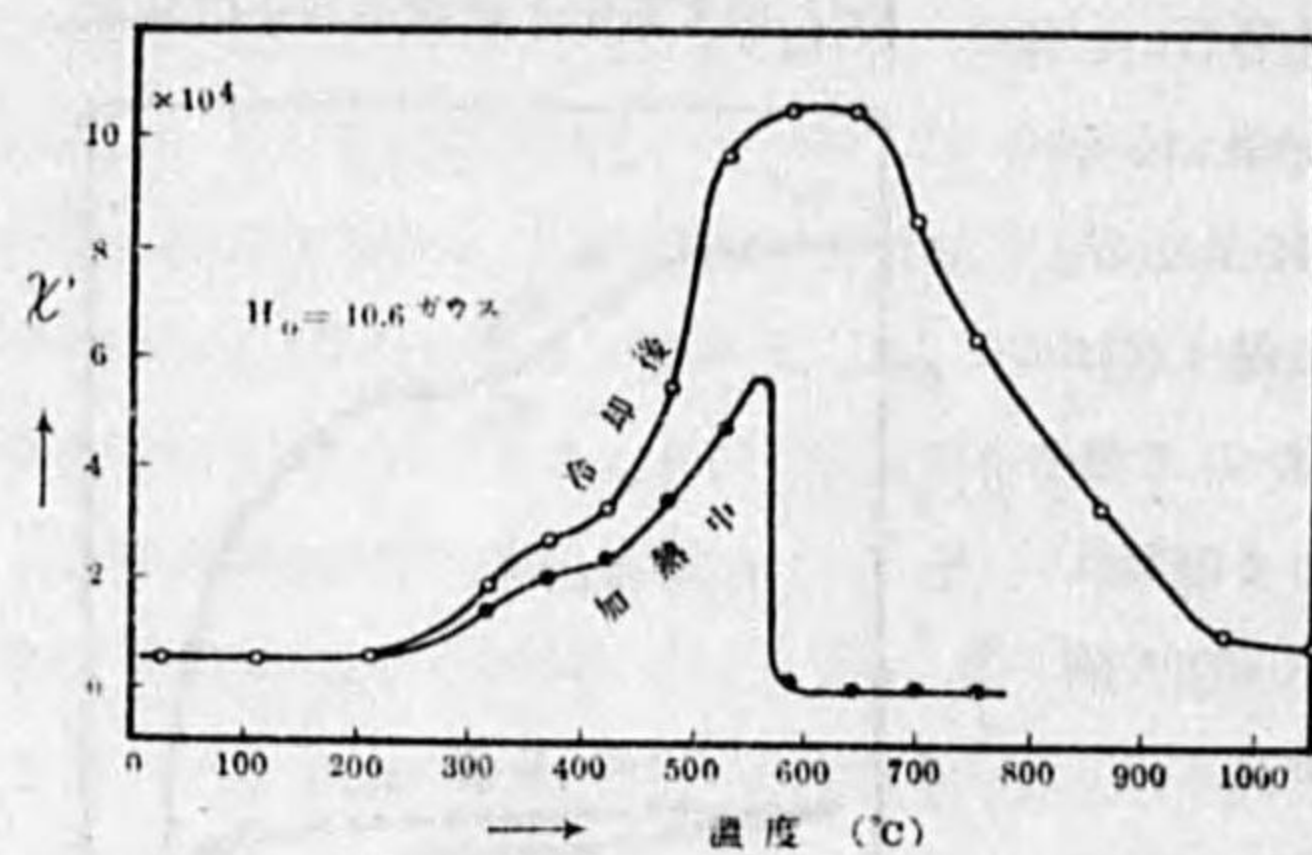


第 19 表 FeO の冷却中の磁気

H₀ = 10.6 Gauss 重量 = 0.6061g

400°C より冷却		600°C より冷却		800°C より冷却					
温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'				
398	19450	595	0000	400	93100	793	0000	281	29690
390	20480	593	"	384	94550	666	"	275	"
386	21210	588	"	369	95590	589	"	265	29790
384	"	586	"	359	95690	584	"	248	30000
366	21930	582	"	350	95590	567	"	234	30520
348	22660	576	"	341	95690	550	1448	221	"
335	23280	564	"	307	98690	538	16660	204	"
317	23690	552	2172	297	"	525	21930	179	31030
299	23790	543	8172	280	101200	518	22970	153	31140
275	23900	539	16860	266	102300	513	23590	124	31340
264	24620	531	39620	222	109700	507	24620	97	"
251	"	524	55860	205	111700	497	25340	81	"
233	24930	520	61550	178	114800	480	26280	62	"
218	25450	514	66520	138	116900	466	26590	50	"
201	25860	510	68170	81	117900	440	27520	38	"
183	26070	502	71900	62	120000	422	27720		
163	27100	490	75000	52	"	403	28340		
144	27830	482	77170	41	"	382	28860		
122	28140	471	80170			362	28760		
102	28660	456	83790			354	29280		
83	29380	446	84830			327	29690		
72	30410	436	86900			317	"		
62	31240	425	88860			306	29900		
50	30520	418	90620			300	"		
38	31030	411	91660			289	29690		

第 24 圖 FeO の大氣中加熱及び冷却後の磁氣



第 20 表 FeO の冷却後及び加熱中の磁氣

$H_0 = 10.6 \text{ ガウス}$ 重量 = 0.5779g

温度 (°C)	冷却後 χ'	加熱中 χ'
27	5240	—
113	"	5240
213	"	"
317	18340	13760
370	26200	19650
423	32230	23060
478	54370	33670
531	96940	46770
586	104800	1048
642	"	0000
698	85150	"
753	63930	"
865	32490	"
973	10350	"
1050	8253	"

ハ) 還元鉄及びセメンタイトの酸化進行中の磁氣

還元鉄は第 21 表及び第 25 圖に示す如く、温度の上昇と共に次第に磁氣を増し 390°より變化大となり 490°附近に磁氣の最高を示す。この温度より冷却する時は 400°附近

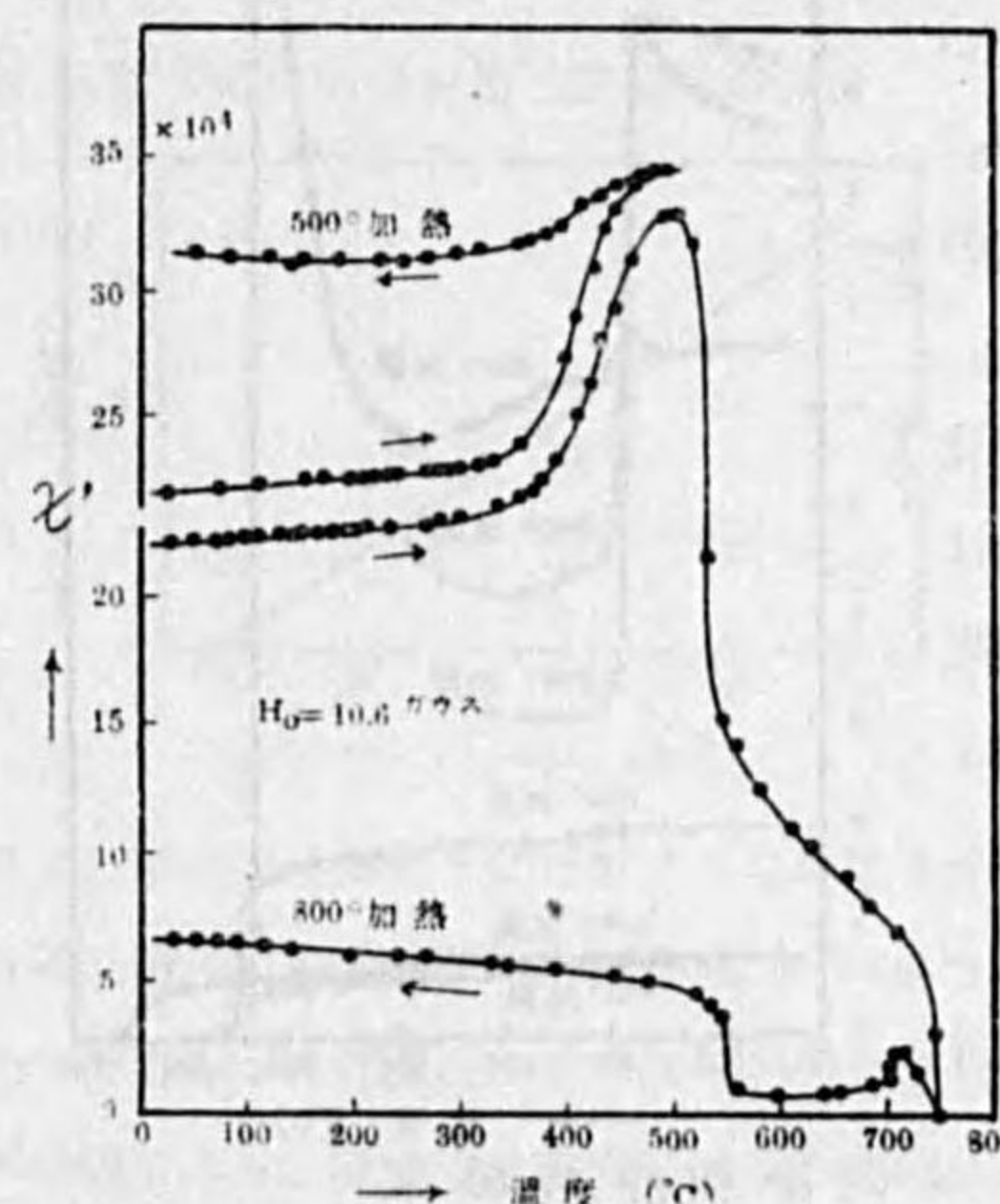
第 21 表 還元鉄の加熱中及び冷却中の磁氣

$H_0 = 10.6 \text{ ガウス}$ 重量 = 0.2665g $H_0 = 10.6 \text{ ガウス}$ 重量 = 0.2605g

500°C 加熱及び冷却				800°C 加熱及び冷却			
温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'	温度 (°C)	χ'
26	219200	467	343100	26	219900	526	245200
32	"	448	340200	50	222100	542	151400
72	"	428	335400	83	"	556	142800
113	220700	421	333100	113	"	582	126300
151	223100	396	323400	131	223600	608	111700
171	224300	376	319200	152	224500	627	103700
192	224900	354	316000	165	"	662	91520
208	"	318	313200	180	"	688	79030
218	"	295	311500	187	"	711	71690
230	"	283	310900	200	224800	746	29290
236	"	265	310100	213	"	750	000
265	226600	255	"	234	225800	775	"
279	227000	242	309500	267	226400	729	17080
289	228500	229	309100	281	230600	718	24400
303	230200	187	309600	304	231200	709	21500
317	231100	153	"	329	232200	703	15860
327	231800	93	309900	354	237500	686	12510
357	238400	81	310100	371	240400	653	9150
399	276100	69	313100	392	256100	641	"
410	290700	57	"	410	270300	598	8540
423	307100	46	"	424	288000	560	9150
434	322600	"	"	441	309800	545	39660
443	329000	"	"	457	328100	536	42100
461	338200	"	"	490	347800	521	45150
493	344300	"	"	511	342700	478	49120

迄は多少減少すれども其後は殆んど不變である。今之を酸化を以て實驗せる結果を表はせる第 16 圖と比較するにこの 400°~500° の間の増加は甚だ大きい。酸化進行して一部 FeO 又は Fe_3O_4 となつたとしても、之等のもの磁氣は鉄よりも小なるを以て全磁氣

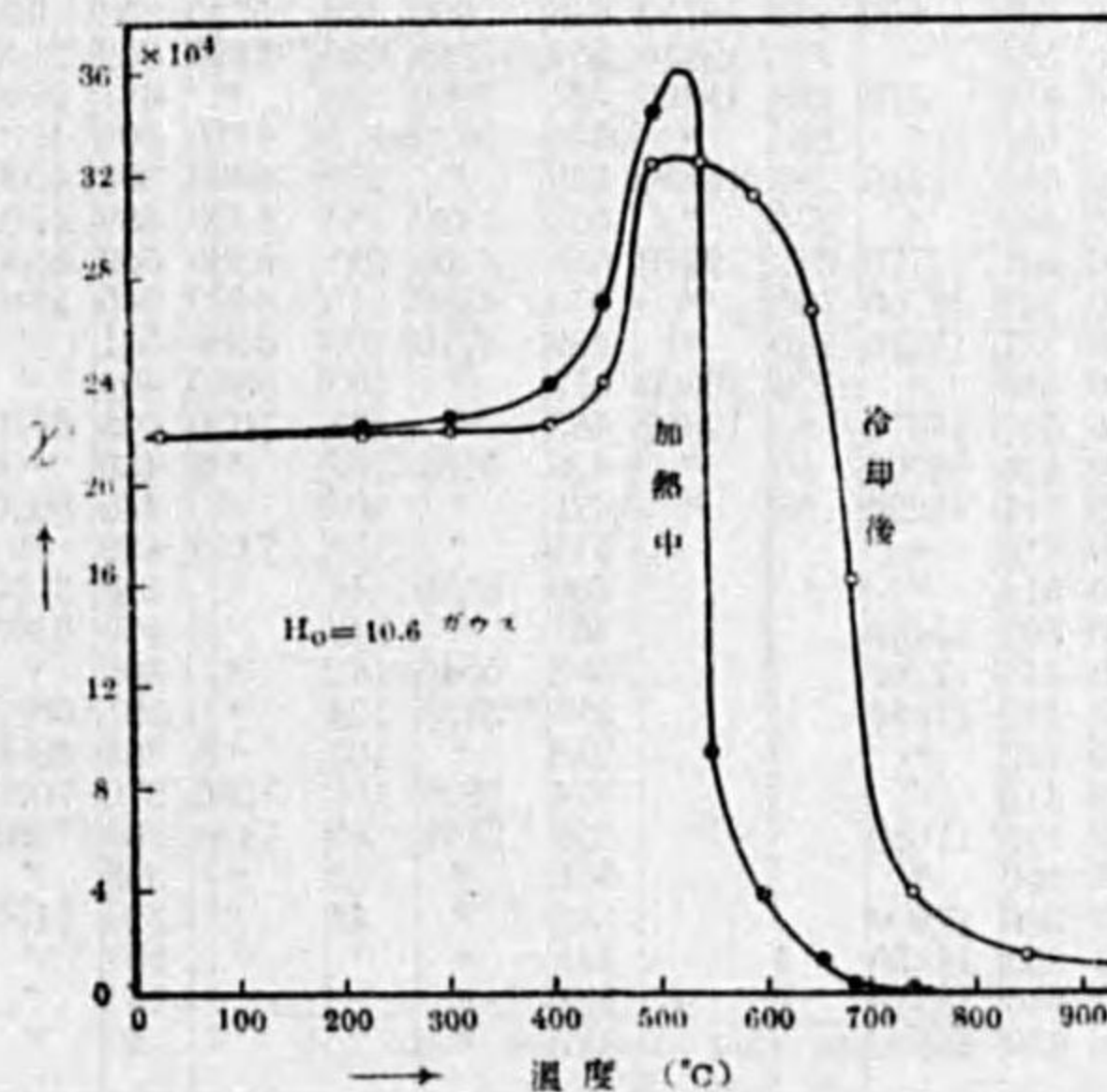
第 25 圖 鉄の大氣中加熱及び冷却中の磁氣



の増加する筈はない。故に酸素の侵入して酸化進行する事によつて増加するものを見なければならぬ。この考へよりすれば大氣中に於ては 350° 附近より酸素が附着する事になる。之は先の熱天秤の結果に於ても 350° 附近より著しき増加を示すを以てこの考への妥當なる事が知られる。又 500° 以上に加熱する時は直ちに 530° 附近に於て Fe_3O_4 の變態に伴ふ急激な減少を示し、次第に緩徐となり 750° に於て再び急激に磁氣を失ふ。此變化は鉄の存在を示すものである。而して 800° より冷却するに再びこの温度

に於て磁氣現はれるが加熱の場合と一致せず 710° より減少し始める。之は酸化過程より考ふれば冷却中に於ても酸化は進行し鉄の酸化物となる事によるもので、550° に於ける

第 26 圖 鉄の大氣中加熱及び冷却後の磁氣



變化の程度から見れば Fe_3O_4 も僅かの量である。次に繰返し加熱

第 22 表 還元鉄の冷却後及び加熱中の磁氣

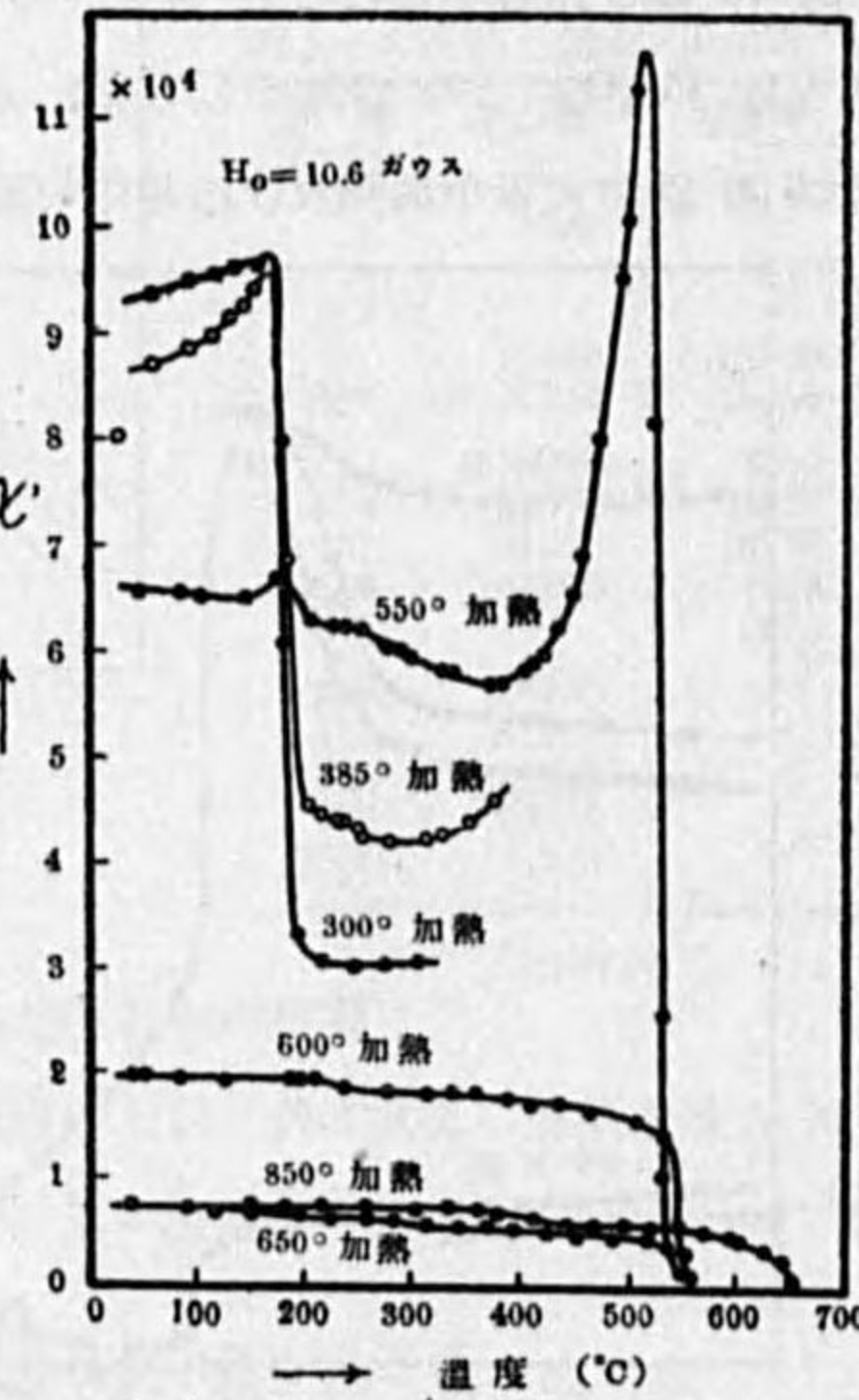
$H_0 = 10.6 \text{ ガウス}$ 重量 = 0.2014g

温度 (°C)	冷却後 χ'	加熱中 χ'
26	219700	—
217	"	224200
303	220500	227600
398	223400	239800
448	239800	268700
496	324100	345100
541	"	95910
593	313500	37680
647	263000	9485
680	199800	0000
738	37680	"
841	13700	"
942	10800	"

した場合の磁気は第 26 圖及び第 22 表に示す如く、680° で大部消失し其後も減少を續けて鉄の變態に至る。而して冷却後の磁気は 680° 附近の減少率最も大で、800°~900° に於ても尙多少の磁気がある。即ち未だ酸化を完了しない事を意味するものではあるが大部分は Fe₂O₃ となつた事を示してゐる。この事は先の熱天秤実験及び化學分析結果と相一致する。

Fe₃C の大氣中に於ける加熱後冷却中の變化は第 27 圖及び第 23 表に示した。是に依れば 300° 及び 385° より冷却したものは 200° 附近に Fe₃C の變化に伴ふ急激な磁氣の増大を示すが、550°, 600°, 650° に熱したものに於てはその變化僅少なる。今第 8 表に示せる如くこの變態前後の差を化學成分 M, Fe, C, C より計

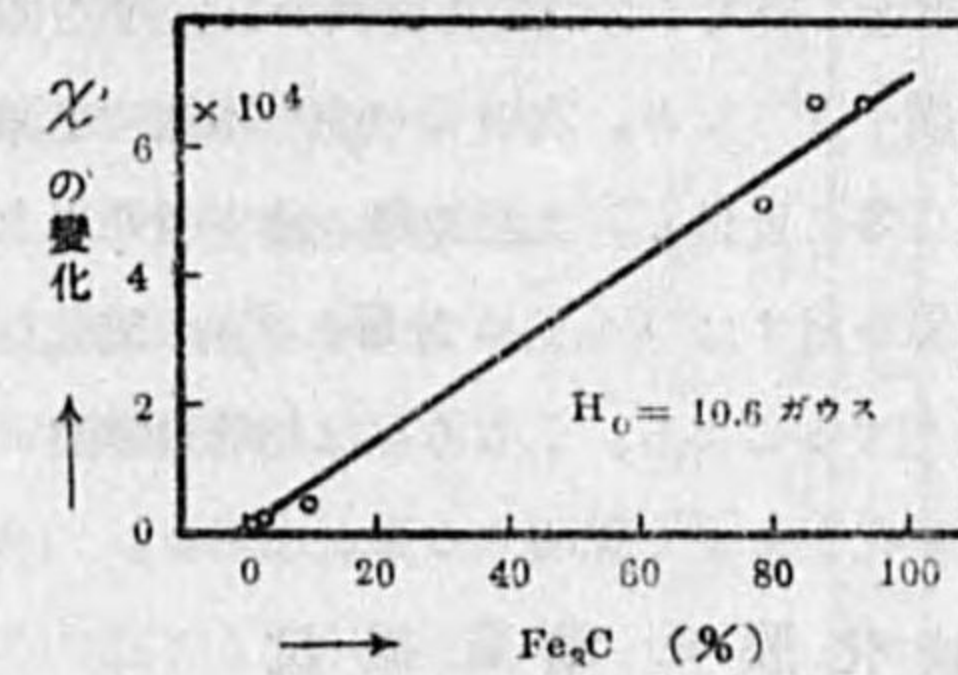
第 27 圖 Fe₃C の大氣中加熱後冷却中の磁氣



第 23 表 セメントタイトの冷却中の磁氣 H₀ = 10.6 ガウス 重量 = 0.4082g

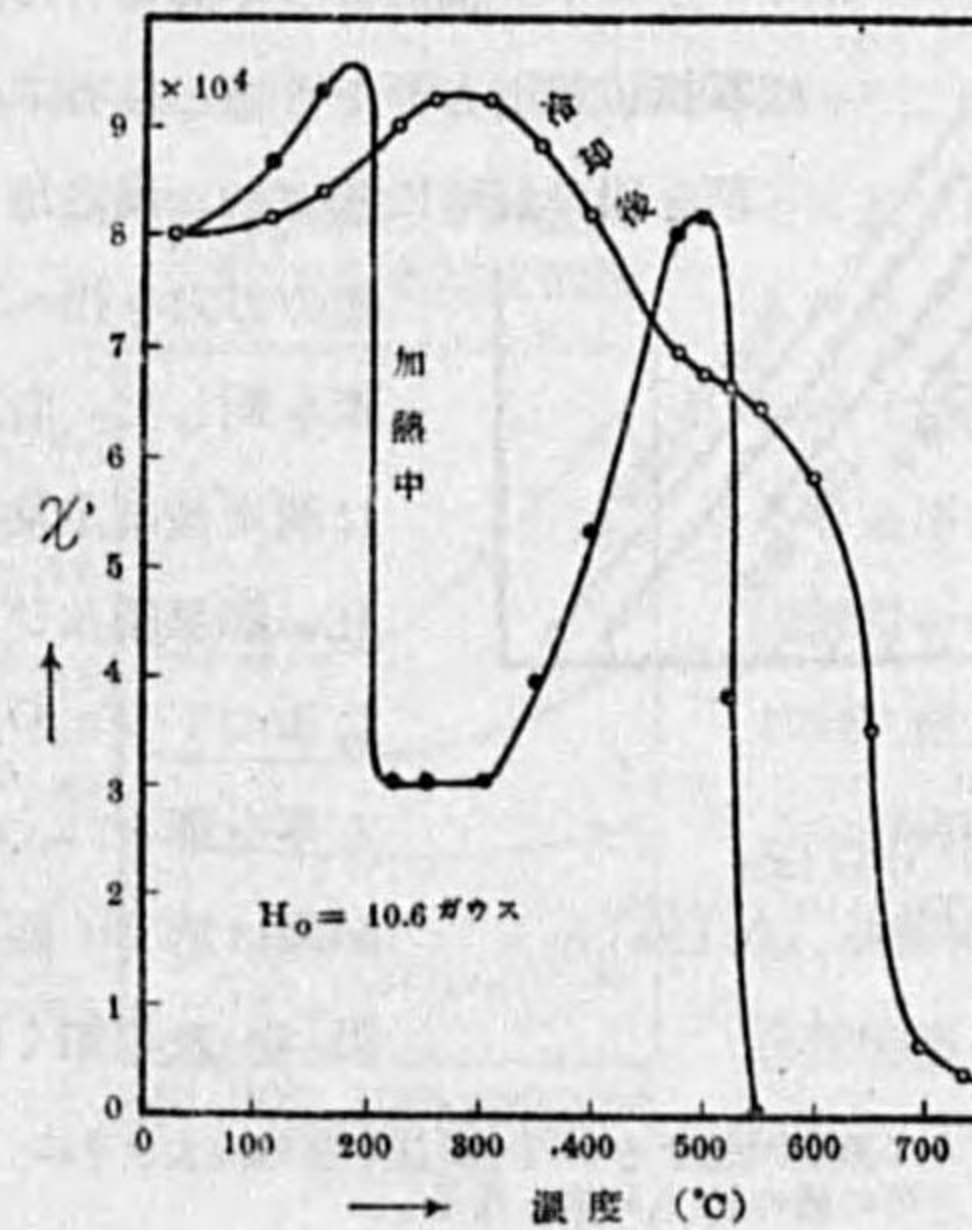
309°C より冷却		381°C より冷却		556°C より冷却		562°C より冷却		646°C より冷却		653°C より冷却	
温度	χ'	温度	χ'	温度	χ'	温度	χ'	温度	χ'	温度	χ'
309	30870	381	46380	556	000	435	62490	562	000	329	18730
275	30660	366	45050	552	"	425	60970	560	"	313	18110
245	30610	357	43950	551	760	415	58860	559	570	298	18490
219	30660	342	43570	540	3440	409	"	557	"	285	"
193	33120	336	42810	538	4010	402	58480	554	1910	283	18680
184	39410	326	42620	536	5730	391	57720	553	"	275	"
181	61340	318	42430	535	10120	383	57140	547	4770	212	19870
178	74410	306	"	534	13760	375	56950	542	10700	195	"
176	80100	303	42230	533	14900	340	58100	537	13370	188	"
175	86420	284	"	531	17010	327	58670	536	"	129	20060
172	93170	274	42430	530	25800	306	59440	531	14470	83	19870
165	97810	260	42810	529	47780	289	60200	525	14900	50	"
163	97380	244	43570	526	63830	277	60770	517	15290	38	"
158	96960	211	45100	523	81610	254	62490	515	"	"	"
139	"	203	45480	520	99000	229	62880	512	"	"	"
133	96540	186	47400	518	104900	209	62690	507	15480	"	"
117	96120	186	66130	516	113100	188	64600	447	17200	"	"
94	95490	177	89410	514	116200	175	67270	437	17390	"	"
59	94220	172	94570	510	114700	158	65740	432	"	"	"
38	93170	163	95900	507	113100	153	65170	419	"	"	"
		145	92850	501	105000	144	65740	410	17580	"	"
		115	89990	496	95370	127	65130	390	"	"	"
		105	89410	493	89440	103	65510	366	17960	"	"
		93	88650	475	80460	83	65890	356	18150	"	"
		42	86740	456	69360	44	65930	346	18340	"	"
				444	64450			339	18530	"	"

算した Fe₃C の含有量の關係を見るに第 28 圖の如く其關係は直線では表される。即ち C.C は酸化中に於ても鉄と結び Fe₃C として存在し崩解と同時に其組成中の鉄が酸化物となる事を意味するものである。又 550° より冷却した際に於ける變化は特に著しく趣きを異にする。即ち 530° 附近に於て急速に磁氣を増し再び急激に減少して 400° 附近に於てはその約半分の磁氣となる。然るに 600° 以上に加熱したものに於ては急激な變化はなく 550° 附近に於て磁氣を増し其後の變化は僅少である。又 850° に加熱したものは 650° 附近より磁氣現はれ 450° 附近は殆んど變化なく Fe₂O₃ の増加した事を示してゐる。今この 550° より冷却した場合の異状の變化に就て考へて見るに、この溫度に於てセメント



イトは單に鉄と炭素とに分解するものと思ふ時は分解した鉄の磁氣を示し 550° に於て磁氣の消失する筈はない。又大部分 Fe₃O₄ になつたものと思へばこの高い磁氣を示すものではあるが、低溫度に於て磁氣の減少する筈はなく又化學成分及び熱天秤實驗より見て不合理である。故にこの溫度に於ける變化は冷却中先づ Fe₃C の一部が分解して磁性を増すと同時に他方鉄が酸化し Fe₃O₄ を作り磁性を減ずるによると思ふを至當と思ふ。

第 29 圖 Fe₃C の大氣中加熱及び冷却後の磁氣



又加熱溫度が 600° 以上なれば、以上の二つの作用が同時に行はるゝが故に

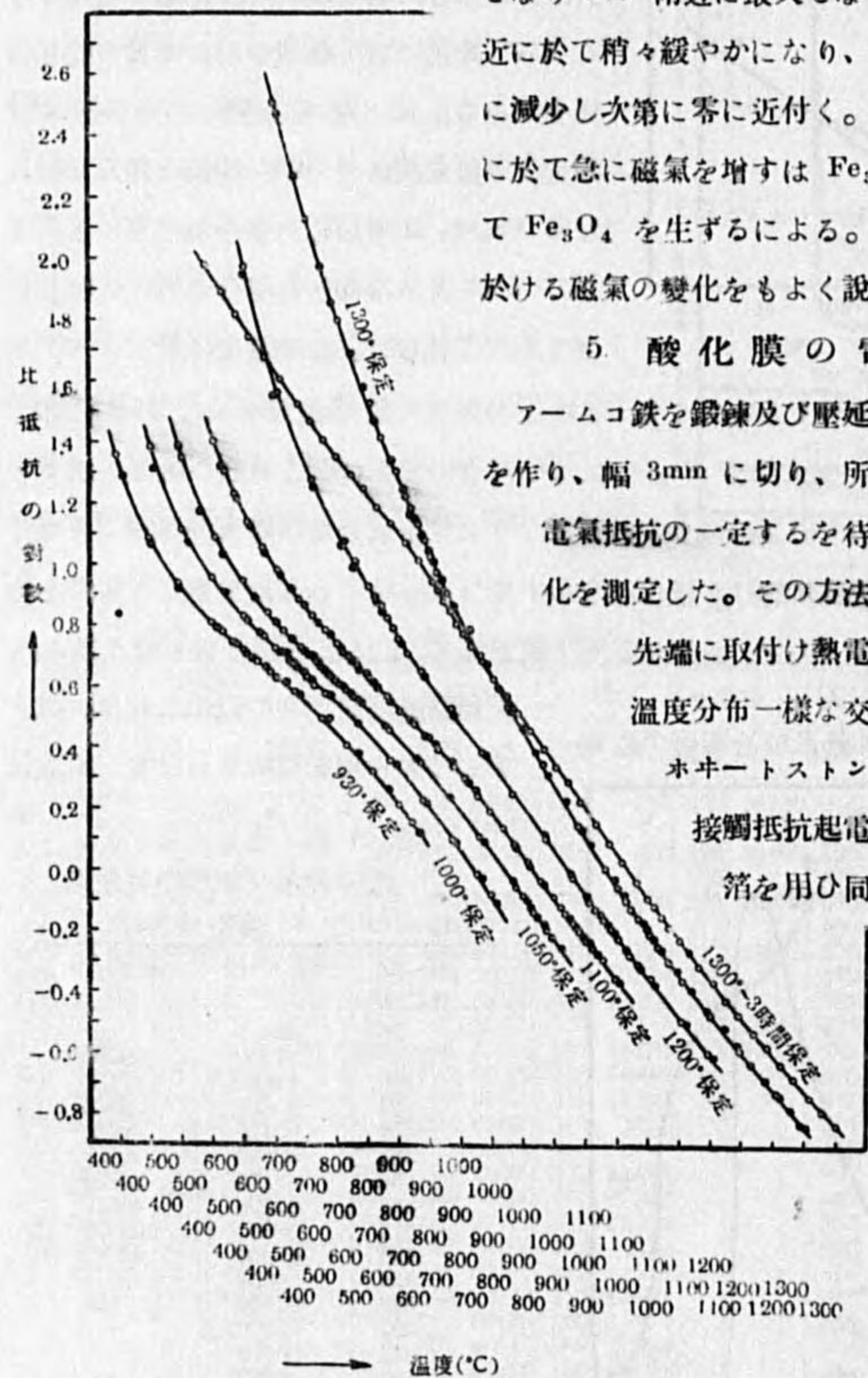
第 24 表 セメントタイトの冷却後及び加熱中の磁氣

H ₀ = 10.6 ガウス 重量 = 0.3690g		
温度 (°C)	冷却後 χ'	加熱中 χ'
26	80110	-
111	81930	86950
156	84060	93180
234	90450	30400
256	92420	30460
303	92560	30400
350	88170	39830
398	82390	53510
472	69920	80570
496	67880	82090
521	66880	38310
546	64760	300
595	58370	-
647	35270	-
693	6990	-
738	3950	-

極大を生じないのである。

次に加熱中及び冷却後常温に於ける磁気を見るに第 29 圖及び第 24 表の如くにして、加熱中に於ては常温より次第に磁気を増し 215° に於て Fe_3C はその磁性を失ひ 300° 迄は變化なく、其後磁気は急に増大し 500° 附近に極大を示せる後 Fe_3O_4 の變態に於て消失す

第 30 圖 酸化膜 (Fe_2O_3) の高温度に於ける電気抵抗



る。又冷却後に於て測定したものは常温より次第に大きなり 300° 附近に最大となつて其後減少し、500° 附近に於て稍々緩やかになり、次いで 650° 附近で急激に減少し次第に零に近付く。上記加熱の途中 300° 以上に於て急に磁気を増すは Fe_3C が分解し Fe が酸化して Fe_3O_4 を生ずるによる。この考へは加熱後常温に於ける磁気の変化をもよく説明する事が出来る。

5. 酸化膜の電気抵抗

アームコ鉄を鍛錬及び壓延によつて 0.045 mm の箔を作り、幅 3mm に切り、所要の温度に加熱保定し、電気抵抗の一定するを待つて冷却及び加熱中の變化を測定した。その方法は試料の両端を白金線の先端に取付け熱電対と共に保護管に収め、温度分布一様な交流電気抵抗炉中に挿入しホキートストーン橋によつて測定した。又接觸抵抗起電力等を考慮し長短二様の箔を用ひ同時に測定し、測定毎に電

流の方向を換へて正確を期した。尚試料は測定後に重量の變化、顯微鏡及び X 線によつて Fe_2O_3 なる事を確めた。測定結果は第 30 圖及び第 25 表の如くにし

(1) 比抵抗として挙げた數字は酸化後の大きさの測定困難なるを以て抵抗を原鉄の大きさに換算した。酸化後の實測の結果よりすれば之等の値の約 2.5 倍となる。

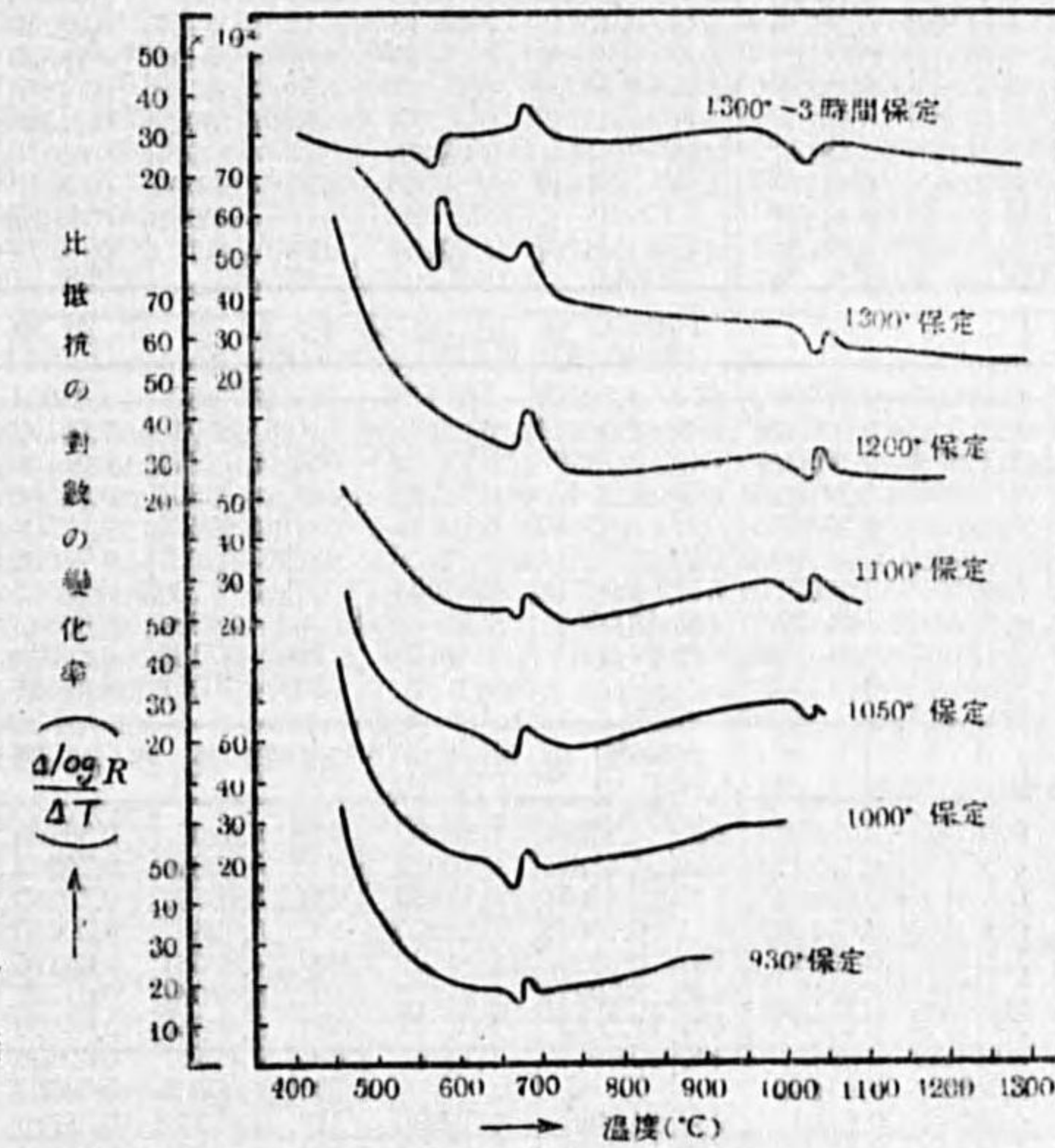
て温度の上昇と共に其電気抵抗は減少する。而して 680° 前後に於てその傾向の相違を認めらる。便宜上更にこの曲線の勾配を採る時は第 31 圖に示した如く、加熱温度によつて連続的に傾向を異にし

第 31 圖 酸化膜 (Fe_2O_3) の高温度に於ける電気抵抗の對数の温度に對する勾配

1050° 以上加熱せるもの

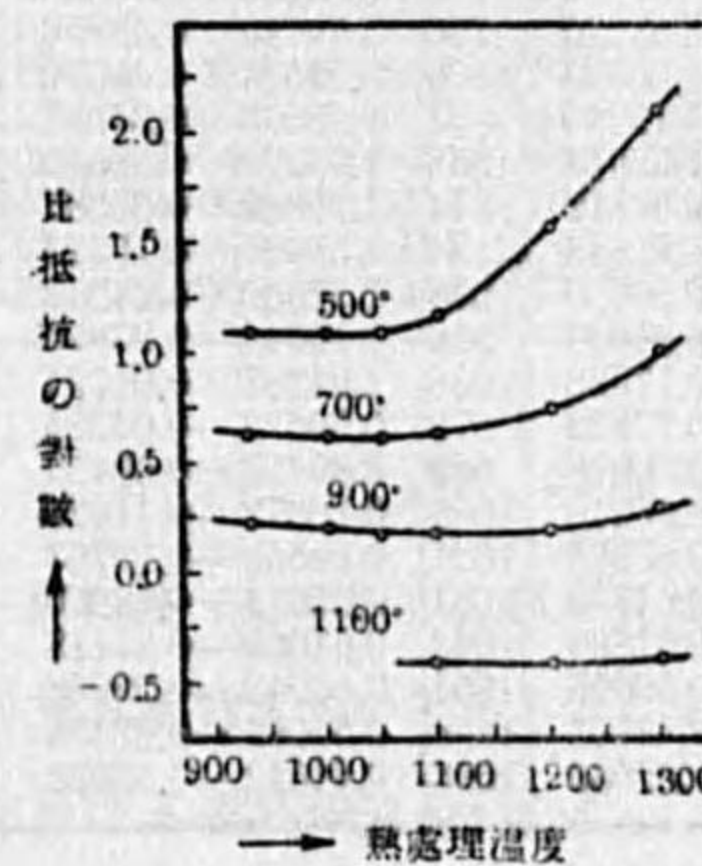
に於ては特に著しい。

又抵抗は 1030° に於てもその前後の傾向を異にするが其變化は僅少である。即ち磁気分析に現はれた變化を認め得らる。更に 1300° に加熱したものに就ては 580° に於て Fe_3O_4 の變態も現はれてその前後の傾向を異にする。この試料を再び 1300° に 3 時間保定後測定せる結果に於ては一層明らかに現はれ而して抵抗は小なる。



尚各熱處理温度 500°, 700°, 900°, 1100° に於ける抵抗を見るに第 32 圖の如く、1050° 以下に於ては殆んぞ不變で温度と共に僅かに減少を認められるが 1050° 附近よりは反對に増大する。然るに 1300° に於て 3 時間保定後のものを考慮すれば再び小なる事が想像せられる。之は Fe_2O_3 の Fe_3O_4 と固溶體を作るに因るもので、電気的抵抗より見る時は 1050° 附近のもの最も Fe_2O_3 の純粹なものに近く、この温度以上に於ては一部熱解離して固溶體を形成し、1300° に 3 時間保定したものに於ては Fe_3O_4 が比較的多いと考ふる事が出来る。

第 32 圖 熱處理温度と高温度に於ける電気比抵抗



第 25 表 酸化膜 (Fe₂O₃) の高温度に於ける電気抵抗

930°C 保 定 後 の 冷 却 及 び 加 熱											
温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數
921	1.44191	0.15893	650	5.24956	0.72013	500	11.4606	1.05952	700	4.26327	0.62973
898	1.61204	0.20736	638	5.49738	0.74015	542	8.36747	0.92259	711	4.07740	0.61038
853	2.09912	0.32203	617	5.02820	0.78019	601	6.29445	0.79895	731	3.77432	0.57683
814	2.56365	0.40887	598	6.50208	0.81305	630	5.57776	0.74646	781	3.09112	0.49011
773	3.14304	0.49734	541	8.65717	0.93738	650	5.18927	0.71510	830	2.43807	0.38713
729	3.81451	0.58144	495	12.1551	1.08475	663	4.93977	0.69370	880	1.83190	0.26290
710	4.09582	0.61233	444	22.7849	1.35765	670	4.83093	0.68302	928	1.33290	0.12479
690	4.45417	0.64877				681	4.60989	0.66369			
670	5.83768	0.68463	453	19.6291	1.29190	690	4.41733	0.64515			

1000°C 保 定 後 の 冷 却 及 び 加 熱											
温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數
996	0.84512	-0.07309	679	4.72376	0.67428	453	20.4339	1.31034	701	4.21639	0.62494
972	0.98544	-0.00637	669	4.94814	0.69443	510	11.5101	1.06107	731	3.75255	0.57433
933	1.25922	0.10009	660	5.14908	0.71172	559	8.14811	0.91105	780	3.03586	0.48228
887	1.71602	0.23451	650	5.33495	0.72712	601	6.53892	0.81560	842	2.21368	0.34411
834	2.28053	0.35803	628	5.85082	0.76721	622	5.95679	0.77501	888	1.70296	0.23121
778	3.04089	0.48200	600	6.71514	0.82705	652	5.20267	0.71622	936	1.23109	0.09029
730	3.80201	0.58001	547	9.01718	0.95506	661	5.07206	0.70518	977	0.95028	-0.02215
710	4.12931	0.61587	498	13.0560	1.11581	670	4.88284	0.68868	1001	0.79338	-0.10052
700	4.32188	0.63566	448	24.2283	1.38438	680	4.67185	0.66948			
689	4.54291	0.65733				692	4.40058	0.64351			

1050°C 保 定 後 の 冷 却 及 び 加 熱											
温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數
1034	0.65758	-0.18206	660	4.92805	0.69267	598	6.41333	0.80708	876	1.76600	0.24513
1009	0.76206	-0.11802	650	5.11894	0.70917	622	5.72846	0.75804	932	1.24934	0.09666
998	0.82402	-0.08407	637	5.35672	0.72889	641	5.26797	0.72163	981	0.91193	-0.04004
987	0.88107	-0.05499	611	6.15043	0.78890	652	5.03857	0.70230	999	0.81414	-0.08931
928	1.27596	0.10585	587	6.98266	0.84302	661	4.80581	0.68176	1009	0.75453	-0.01223
832	2.24768	0.35173	546	8.79279	0.94412	692	4.54961	0.65797	1020	0.70145	-0.15401
781	2.87679	0.45890	501	12.2858	1.08937	681	4.40560	0.64300	1033	0.66076	-0.17996
730	3.59180	0.55531	450	22.6911	1.35585	693	4.17787	0.62096	1045	0.60282	-0.21982
710	3.90828	0.59198				701	4.05061	0.60751	1058	0.56244	-0.24993
700	4.08912	0.61162	444	24.6067	1.39005	712	3.87144	0.58786			
689	4.28337	0.63178	478	14.8863	1.17277	731	3.55831	0.55124			
680	4.49435	0.65267	515	10.5945	1.02410	778	2.92870	0.46667			
670	4.67352	0.66964	564	7.83666	0.89412	829	2.27062	0.35614			

1100°C 保 定 後 の 冷 却 及 び 加 熱											
温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數
1099	0.44826	-0.34847	772	2.98563	0.47403	462	20.5461	1.31272	770	3.04256	0.48323
1078	0.51072	-0.29182	750	3.32053	0.52120	485	16.1857	1.20813	790	2.74785	0.43800
1060	0.56012	-0.25172	730	3.69227	0.56729	508	13.2771	1.12210	831	2.23545	0.34937
1049	0.59277	-0.22712	710	4.02717	0.60400	508	13.2771	1.12210	858	1.93572	0.28683
1038	0.63986	-0.19392	700	4.24653	0.62703	530	10.8691	1.03518	874	1.79338	0.25367
1029	0.67683	-0.16953	689	4.49100	0.65234	551	9.29347	0.96817	894	1.55096	0.19312
1017	0.72640	-0.13883	680	4.73046	0.67490	572	8.28207	0.91814	915	1.38832	0.14248
1008	0.76441	-0.11668	670	4.95484	0.69402	591	7.34938	0.86625	936	1.19944	0.07896
998	0.81883	-0.18681	659	5.23448	0.71887	615	6.46357	0.81047	958	1.04287	0.01724
978	0.92767	-0.02261	649	5.53420	0.74305	631	5.96122	0.77533	979	0.90523	-0.04325
956	1.07301	0.03059	630	6.11192	0.78617	652	5.34855	0.72822	999	0.80476	-0.09434
936	1.21284	0.08378	601	6.89224	0.83835	662	5.08378	0.70618	1008	0.76073	-0.11828
915	1.38983	0.14295	587	7.66418	0.88446	671	4.85437	0.68613	1021	0.69559	-0.15765
895	1.56766	0.19523	551	9.53962	0.97953	683	4.56971	0.65988	1031	0.65674	-0.18260
874	1.75800	0.24501	528	11.2730	1.05203	690	4.44412	0.64778	1043	0.61069	-0.21418
853	2.00538	0.30224	506	13.6406	1.13481	702	4.15778	0.61886	1051	0.58942	-0.22958
833	2.19810	0.34205	485	16.8070	1.22549	711	3.95349	0.59698	1066	0.53266	-0.27355
811	2.47323	0.39325	469	20.1944	1.30522	732	3.61022	0.55753	1098	0.44642	-0.35026
792	2.75455	0.43904	450	25.2347	1.40100	750	3.31383	0.52032			

1200°C 保 定 後 の 冷 却 及 び 加 熱

温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數
1197	0.25402	-0.59514	833	2.42702	0.38506	447	95.6976	1.98090	881	1.79338	0.25367
1153	0.32669	-0.48587	782	3.35569	0.52578	498	35.9012	1.55510	931	1.27360	0.10503
1101	0.44625	-0.35043	732	4.54291	0.65733	447	87.6768	1.94288	976	0.96100	-0.01728
1084	0.49113	-0.30881	711	5.16918	0.71342	498	35.9012	1.55510	1000	0.81098	-0.09099
1069	0.53584	-0.27097	699	5.71520	0.75703	558	17.8803	1.25236	1006	0.77914	-0.10839
1051	0.60047	-0.22151	689	6.25928	0.79652	606	11.5121	1.06115	1019	0.72456	-0.13993
1037	0.65908	-0.18107	679	6.76498	0.83026	624	9.71210	0.98731	1034	0.66047	-0.18015
1026	0.69375	-0.15881	670	7.27570	0.86187	661	7.36780	0.86733	1042	0.62593	-0.20348
1014	0.74532	-0.12246	659	7.92205	0.89884	670	6.97262	0.84339	1052	0.58775	-0.23081
1003	0.79974	-0.09706	650	8.44952	0.92683	700	5.52417	0.74227	1063	0.54940	-0.26011
992	0.87208	-0.05945	629	10.2127	1.00915	710	5.15076	0.71186	1085	0.48041	-0.31839
978	0.94726	-0.02354	609	11.8755	1.07467	734	4.29174	0.63262	1106	0.42415	-0.37249
935	1.26374	0.10164	558	18.9034	1.27653	785	3.22676	0.50877	1152	0.32552	-0.48743
883	1.79623	0.25432	503	36.6213	1.56373	831	2.40123	0.38042	1196	0.25486	-0.59370

1300°C 保 定 後 の 冷 却 及 び 加 熱

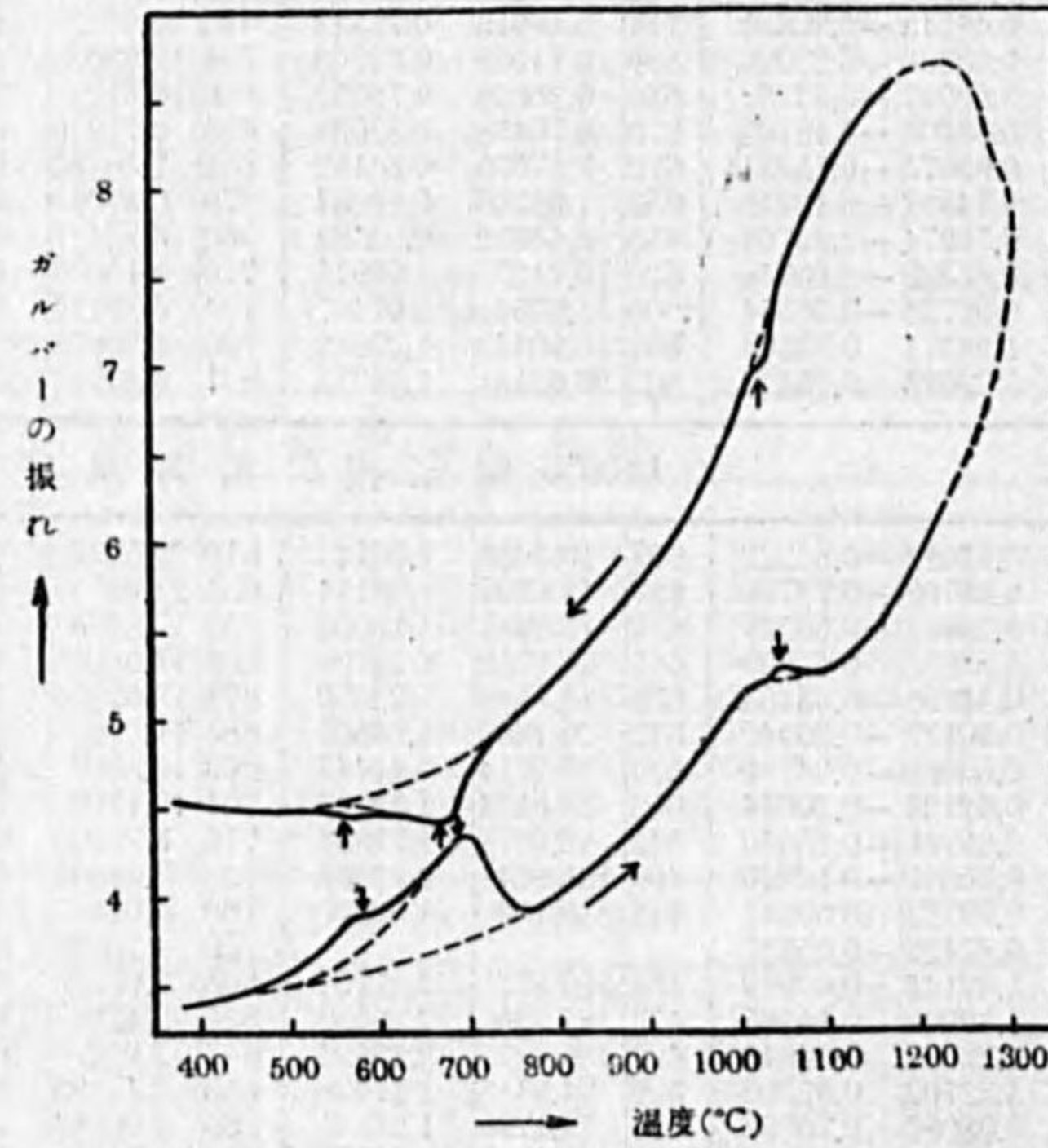
温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數	温度 (°C)	比抵抗 (Ω)	比抵抗の對數
1302	0.14682	-0.83322	699	10.5058	1.02143	610	29.5046	1.46989	955	1.23410	0.09135
1256	0.18708	-0.72798	687	12.0597	1.08134	635	21.8873	1.34018	991	0.93652	-0.02849
1197	0.25943	-0.58598	678	13.4981	1.13026	653	17.3478	1.23924	1000	0.87526	-0.05787
1150	0.33885	-0.47000	667	15.3752	1.18709	666	14.9800	1.17551	1009	0.82787	-0.08204
1105	0.44256	-0.35403	658	16.8540	1.22670	674	13.6940	1.13653	1022	0.74766	-0.12630
1084	0.50177	-0.29940	642	20.1860	1.30505	685	12.0647	1.08152	1039	0.66762	-0.17548
1065	0.56585	-0.24730	620	25.9714	1.41448	696	10.8507	1.03546	1046	0.64251	-0.19213
1050	0.62124	-0.20674	600	33.6574	1.52707	701	10.1700	1.00732	1056	0.60282	-0.21982
1034	0.69760	-0.15640	549	62.9277	1.79884	715	8.79940	0.94445	1068	0.55694	-0.25420
1021	0.75319	-0.12310	498	135.801	2.13289	735	7.33431	0.86535	1092	0.47623	-0.32219
1012	0.79723	-0.09842	446	319.159	2.50300	760	6.08513	0.78426	1116	0.40975	-0.38750
1000	0.87426	-0.05837				788	4.75892	0.67750	1145	0.34846	-0.45785
978	1.02144	0.00919	451	300.572	2.47794	808	3.98196	0.60010	1170	0.30325	-0.51820
937	1.39268	0.14385	477	184.195	2.26528	825	3.42267	0.53437	1192	0.26608	-0.57599
879	2.23050	0.34840	497	136.221	2.13424	847	2.92870	0.46667	1215	0.23493	-0.62907
829	3.32702	0.52205	520	94.3413	1.97470	869	2.41395	0.38273	1237	0.20697	-0.68410
778	5.08080	0.70593	539	72.1795	1.85841	889	2.00884	0.31571	1259	0.18386	-0.73552
724	8.07611	0.90720	569	49.6321	1.69576	913	1.70313	0.23121	1279	0.16521	-0.78197
708											

熱分析は示差法により中性物質としてアラシウムを採り、試料は水酸化鉄より作った粉末状のもので豫め 1300° に加熱して水分其他の影響を除いた。測定結果は第 33 圖の如く次の 3 種の異状變化を認めらる。

第 33 圖 Fe₂O₃ の熱分析

	1	2	3
加熱	585°	688°	1045°
冷却	577	675	1020
平均	581	682	1032

今この結果を見るに、加熱の際の變化は何れも吸熱反應にして冷却の際は發熱反應である。而して加熱及び冷却速度による多少のズレを考ふれば第 1 の變化は Fe₃O₄、第 2 の變化は Fe₂O₃ の磁氣の變態に伴ふものである事は明らかである。又第 3 の變化は



磁氣分析及び電氣抵抗の 1030° の變化に對應するもので第 2 の變化に比して遙かに小である。然るに他方 900° 以上 1200° 迄熱天秤及び加熱 20 分保定後常溫に於て測定した重量

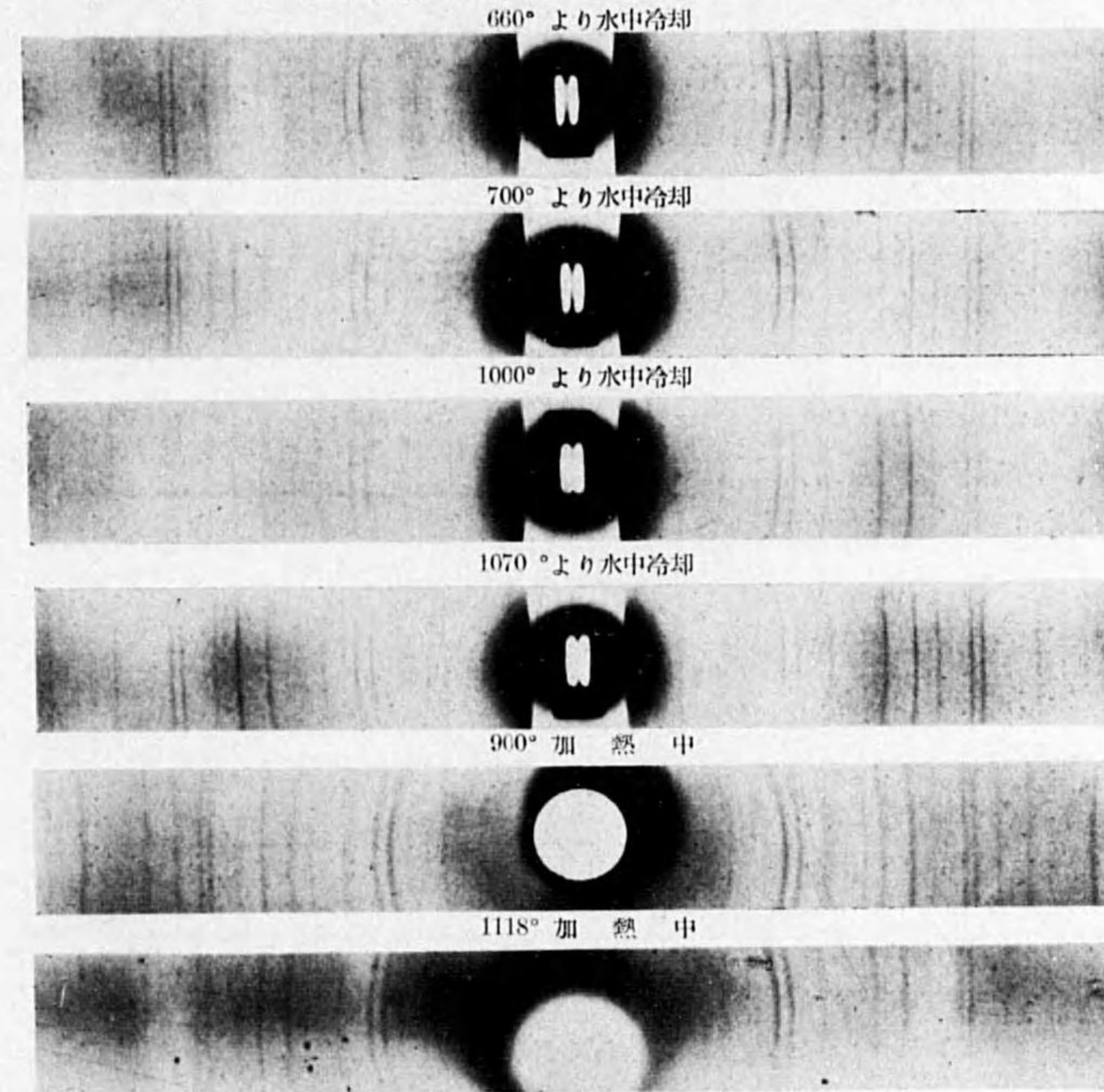
第 26 表 Fe₂O₃ の高溫度 20 分保定後常溫に於ける重量

溫度(°C)	重量(g)
900	0.9991
950	"
975	"
1000	"
1020	"
1030	"
1040	"
1060	"
1080	0.9990
1100	"
1150	0.9989
1200	0.9988

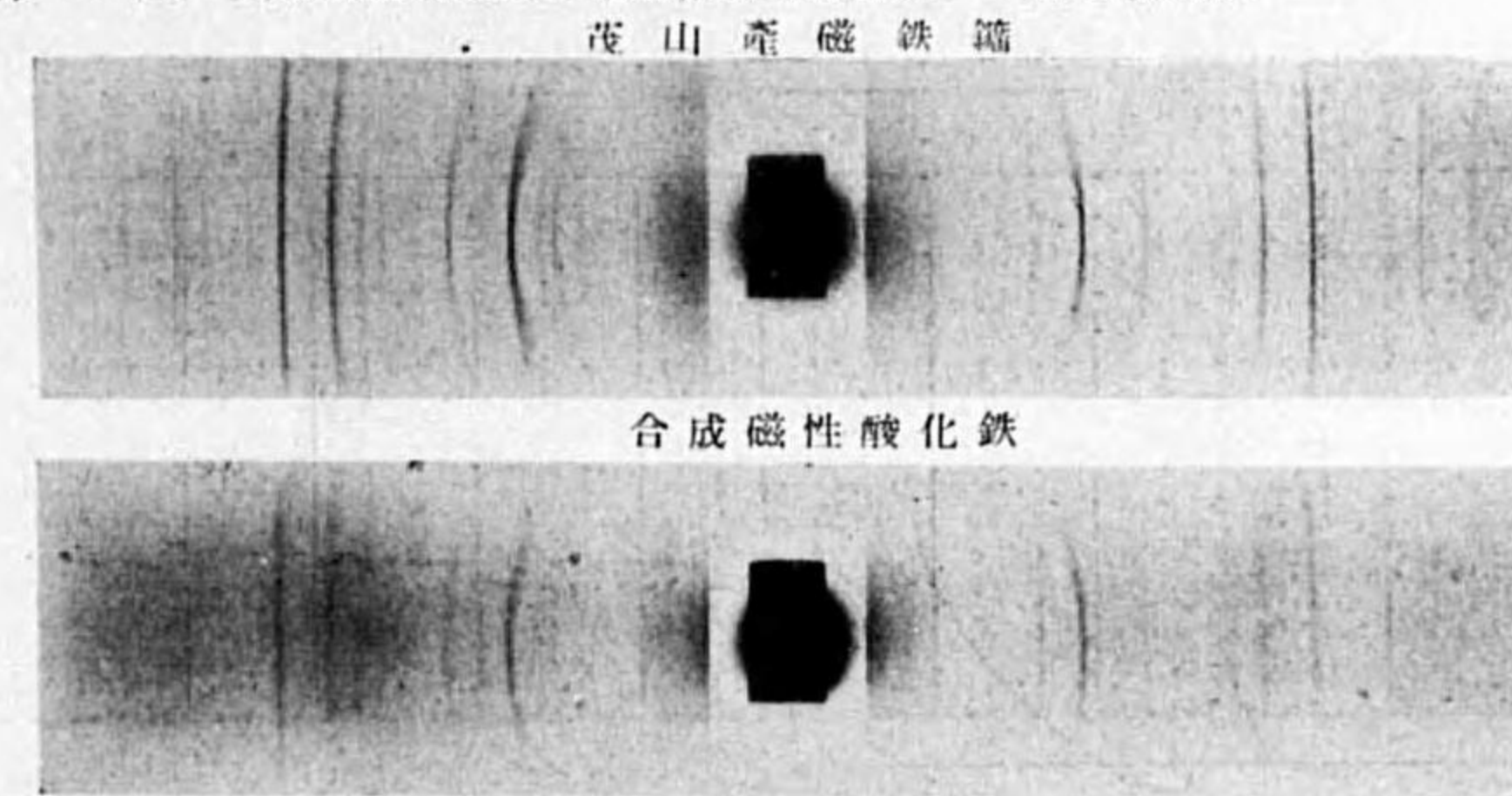
第 26 表を見るに 1030° の變化は重量の變化を伴ふものでない事が明らかである。

次に 680°, 1030° 前後 660°, 700°, 1000°, 1070° より水中冷却したものに就て X 線廻折寫眞(第 34 圖参照)を撮るに、何れも同じ廻折圖を與へるもので、更に酸化鉄を白金線に附着し、電流を通じて 900° 及び 1118° に保ち高溫度に於て撮影するも何等の變化なく、何れも Al₂O₃ 型である。之より見れば 1030° に於て起る變化は結晶型の變化に非ずして磁氣及び電氣抵抗の變化を伴ふ吸熱反應である事が知られる。

第 34 圖 Fe₂O₃ の各熱處理溫度に X 線廻折寫眞 (Fe-K α, β 線による)



第 35 圖 天然産磁鉄礦及び合成磁性酸化鉄の X 線廻折寫眞



III 磁鉄礦及び合成磁性酸化鉄に就て

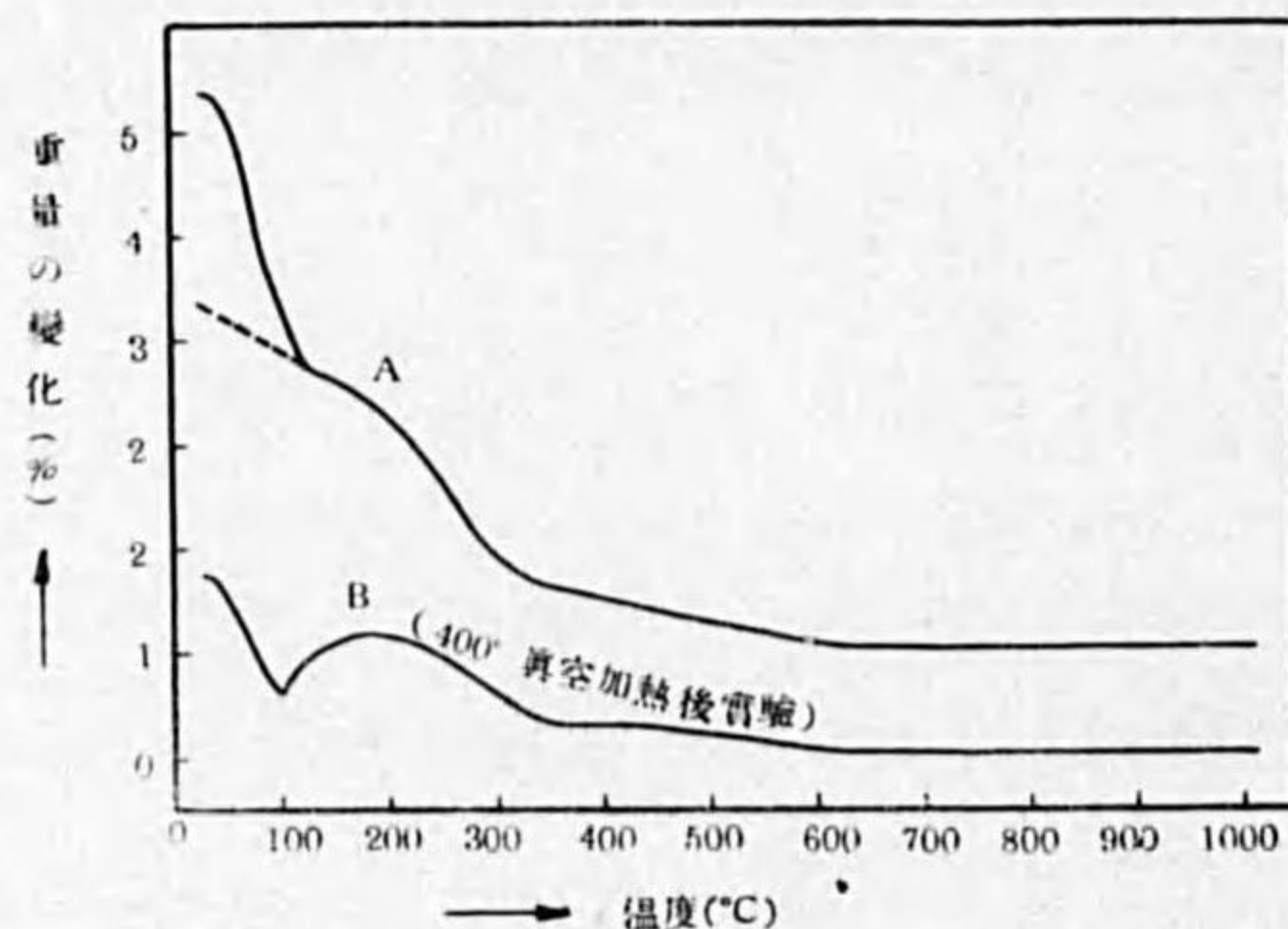
1. 試料及び熱天秤による重量の變化

合成磁性酸化鉄は L. A. Welo 及び Osker Baudisch⁽¹⁾ の行へる方法と同様に硫酸第 1 鉄 1 モルと硫酸第 2 鉄 2 モルとを混へ、煮沸せる苛性曹達溶液を加へ沈澱物がアルカリ性を示さない迄によく洗條し乾燥器中に移して完全に乾燥した。斯くして得た酸化物は黒色微結晶質の粉末にして強磁性を示してゐる。

熱天秤結果によれば天然産磁鉄礦と合成磁性酸化鉄とは全く其状況を異にする。天然産に就ては已に述べた處であるが、合成磁性酸化鉄に於ては第 36 圖 A 及び第 27 表に示す如く、常溫より 100° 附近迄は次第に吸着せる水分を失つて軽くなり、120°~200° 迄は大なる變化なきも 200°~340° の間に於て減少し其後 600° 迄僅かに減少を續ける。而してそれ以上の溫度に於ては天然

産の場合と同じ傾向を示す。各溫度に於ける重量の加熱後のものに對する變化並に化學成

第 36 圖 合成磁性酸化鉄の 1000° 加熱後に對する重量の變化



第 27 表 合成磁性酸化鉄の 1000°C 加熱後に對する重量の増加率

溫度 (°C)		增加率 (%)		溫度 (°C)		增加率 (%)		溫度 (°C)		增加率 (%)	
		A	B			A	B			A	B
25	5.40	1.76	280	1.19	0.73	540	0.18	0.14	800	0.00	-0.02
40	5.32	1.64	300	0.92	0.60	560	0.16	0.10	820	-0.01	-0.01
60	4.85	1.30	320	0.76	0.47	580	0.12	0.09	840	0.00	0.00
80	3.93	0.88	340	0.66	0.35	600	0.09	0.04	860	"	"
100	3.32	0.60	360	0.61	0.30	620	0.04	0.01	880	0.01	"
120	2.80	0.87	380	0.57	0.28	640	0.01	0.03	900	"	-0.01
140	2.66	1.04	400	0.52	"	660	"	0.01	920	-0.02	0.01
160	2.57	1.13	420	0.45	0.27	680	0.00	0.00	940	"	"
180	2.43	1.18	440	0.40	0.25	700	-0.01	"	960	0.00	0.02
200	2.28	1.16	460	0.36	0.22	720	0.00	-0.01	980	"	-0.01
220	2.03	1.08	480	0.30	0.21	740	"	"	1000	"	0.00
240	1.76	1.00	500	0.26	0.19	760	"	0.00			
260	1.45	0.87	520	0.22	0.17	780	0.01	-0.02			

(1) 前 掲

第 28 表 合成磁性酸化鉄の化學成分

加熱溫度 (°C)	化 學 成 分							熱天秤による加熱後の重量	
	所定の溫度に於て 25 分間 保 定 後 急 冷				計算による		O ₂ の含有量 (%)		T. Fe に對する O ₂ の含有量 (%)
	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃			
120	68.01	痕 跡	1.48	95.61	4.77	92.32	29.07	42.74	2.80 % 大
300	68.63	"	1.44	96.53	4.64	93.33	29.33	42.74	0.93
500	69.12	"	0.35	98.32	1.13	97.68	29.63	42.87	0.27
900	69.15	"	0.23	98.63	0.73	98.11	29.70	42.95	0.00
1050									0.00
1150	68.65	"	0.68	97.41	2.19	95.90	29.43	42.87	-
1300	69.16	"	1.10	97.68	3.54	95.24	29.60	42.80	-

分を擧ぐれば第 28 表の如くなる。この化學成分より見るに、Fe₂O₃ は 120° に於て 95.61 % あり。FeO より Fe₃O₄ を計算しても尙 92.32 % を含有する事なる。而して加熱溫度の上昇と共に次第に増加を示し 1000° 以上に於ては多少減少する。即ち 120° 以上 1000° 以下に於ては加熱溫度と共に酸化進行し重量の増加を來すべき筈で、熱天秤は反對の結果を示す。

2. 加熱溫度と磁氣

試料を加熱冷却して其高溫度に於けるもの及び常溫に於ける磁氣を見るに第 19 圖及び第 29 表の如く、先に述べた茂山産磁鉄礦とは趣きを異にする。即ち加熱前に於ては茂山産磁鉄礦よりも低い磁氣を示すが 60° よりは反對に高くなる。又加熱中に於ける磁氣は 180° 附近最も高く夫より減少し始めて 550° 附近で磁氣を失ひ、天然産磁鉄礦の磁氣消失狀況とは趣きを異にする。又冷却後常溫に於ける磁氣も 400° より減少し始め 750° 附近で消失し天然産の場合よりも變化の範圍が狭い。之によりて見るに合成磁性酸化鉄は不安定なもので加熱中は磁鉄礦よりも低溫度にて變化を起す傾向を有す。而して其加熱溫度と磁氣の關係より見るに、550° 附近より急激に磁氣を失ひ 750° 附近にて完了する。

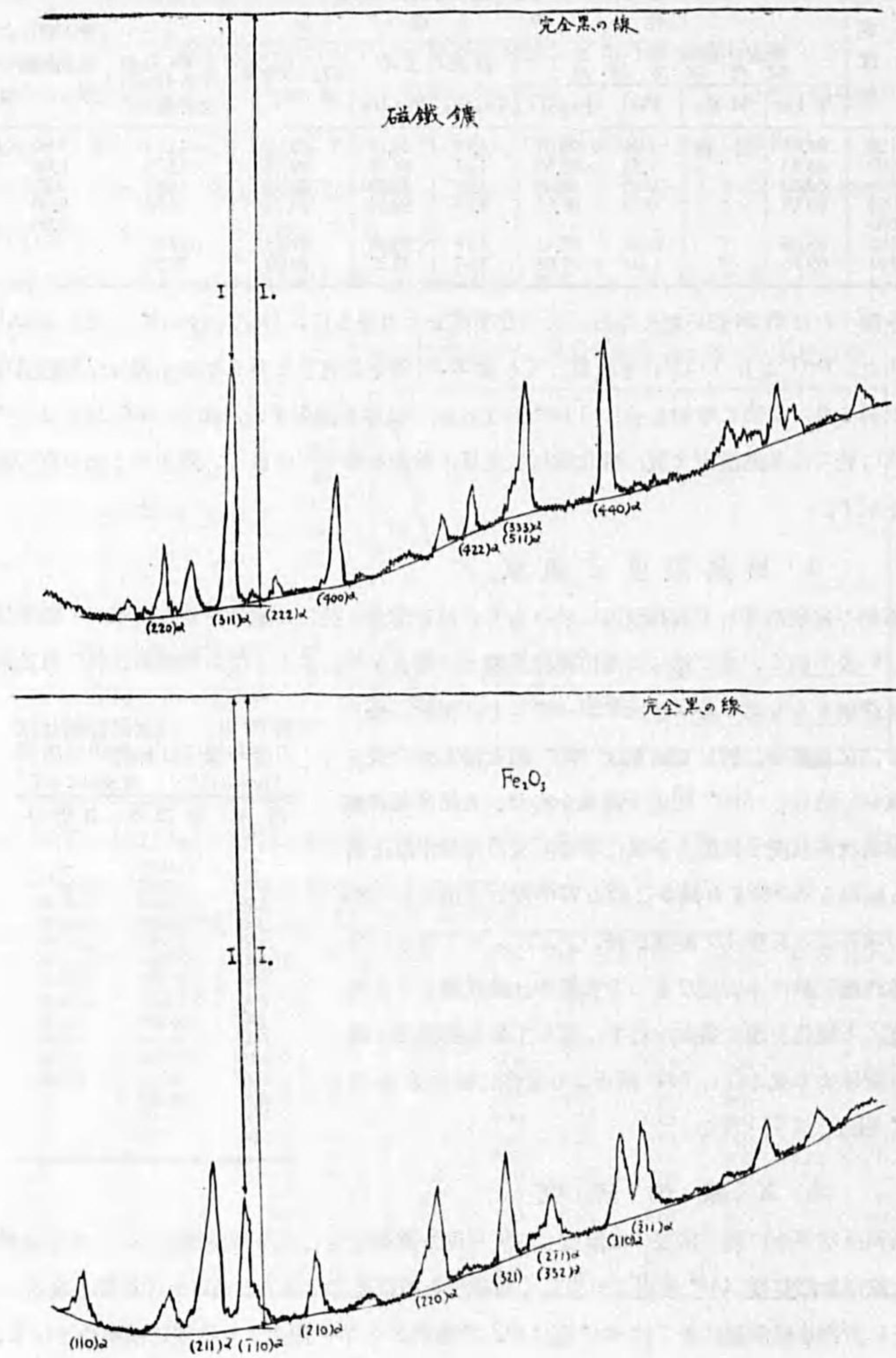
第 29 表 合成磁性酸化鉄の冷却後及び加熱中の磁氣 H₂=10.6 Gauss 重量=0.3835g

溫度 (°C)	冷却後 (%)	加熱中 (%)
20	111900	-
100	122200	138600
150	133800	154100
200	144800	155800
250	147300	146200
300	147500	133200
350	147100	122200
400	145800	113700
440	139400	84630
500	129000	50200
540	103700	14700
600	36720	00000
650	16180	
700	5600	
750	2700	

3. X 線 的 研 究

試料は空氣中に於て所要の高溫度に 15 分間加熱酸化せしめ冷却後實驗した。合成磁性酸化鉄は加熱溫度 150° 附近より少しく暗赤色を帯び溫度の増すと共にその赤味を増す。然るに天然産磁鉄礦に於ては 400° 迄は殆んど變色なく 500° 附近より次第に暗赤色となり、

第 37 圖 磁鉄礦及び赤鉄礦の X 線廻折寫眞の光度



兩者共 1200° 以上に加熱する時は灰色を呈する。

X 線寫眞の結晶各面よりの反射はモル式の自記微光度計の方法により其光度を測定したが Spinell 型に於ては (311)、 Al_2O_3 型に於ては (110) 面よりの反射を 100 とし他を換算したものである。又各光度は便宜上次の式によつた。

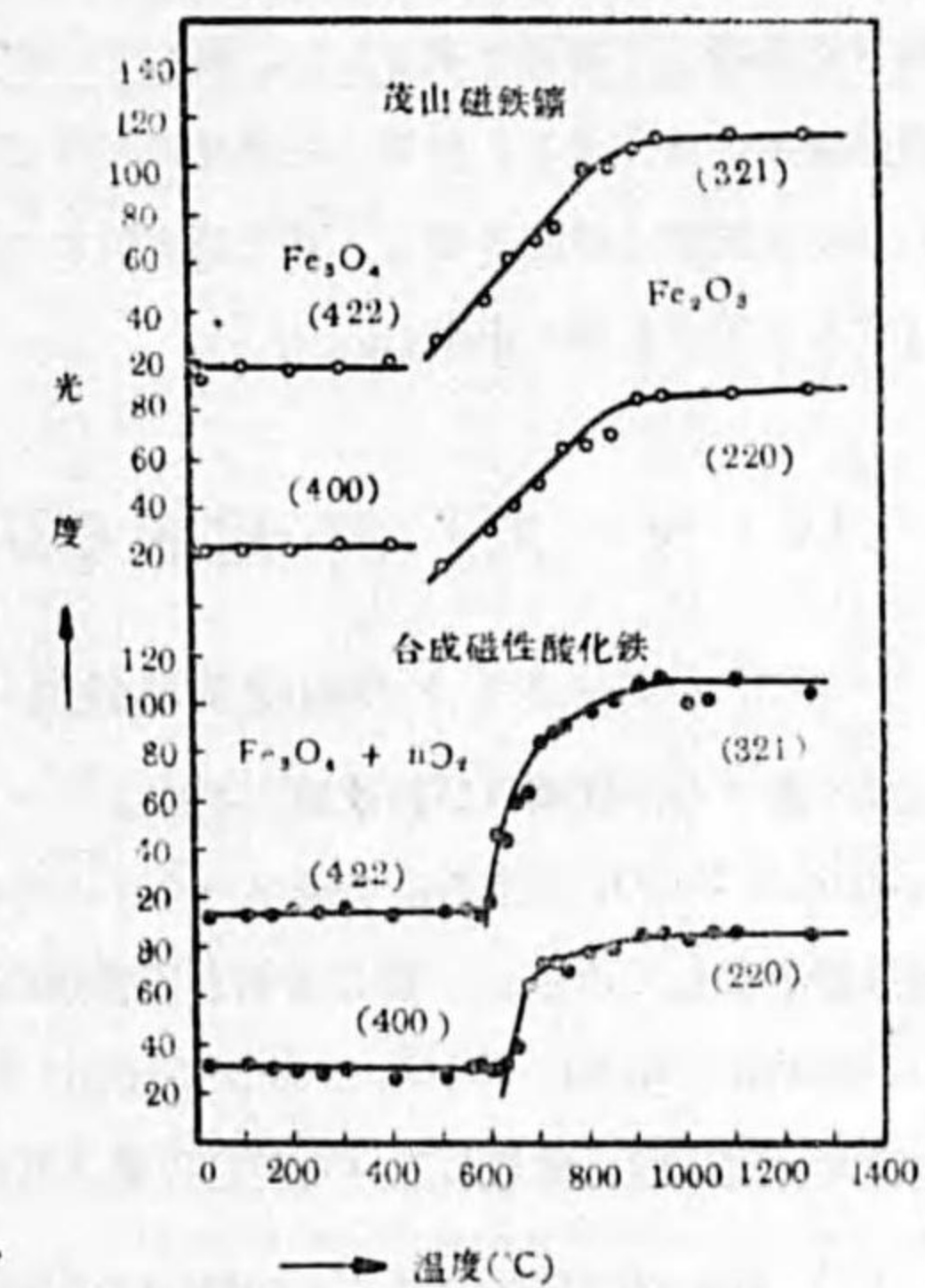
$$\text{光 度} \propto \log \frac{I_0}{I}$$

但し I_0 及び I は第 37 圖に示す如く夫々完全黒線より曲線の基線及び頂點に至る距離である。測定結果は第 30 表及び第 38 圖の如し。此結果より見る時は常温に於ける兩物質は同じ結晶型を示すにも拘らず其光度に多少の相違があり、又加熱温度により變化の傾向を異にする事熱天秤による場合と同様である。即ち天然産に於ては 370°~400° 附近より Fe_2O_3 の結晶への變化を起し 900°~1000° 附近に於て全く Fe_2O_3 に變化し了るが、合成せるものに於ては 570°~580° 迄は全く鉄原子の配列に變化なく、其後部分的に變じて 750°~800° 附近に於て Fe_2O_3 となり其範圍は天然産よりも狭い。即ち合成磁鉄礦と天然産磁鉄礦とは結晶構造並に其性質に多少の差異ある事を知る事が出来る。

第 30 表 X 線による 茂山磁鉄礦と合成磁性酸化鉄の加熱温度と其の酸化状態

種類	茂山産磁鉄礦		合成磁性酸化鉄	
	400	422	400	422
Fe_3O_4				
Fe_2O_3				
25°C	23	15	32	12
100	24	18	32	14
150			30	14
200	23	17	29	17
250			28	14
300			30	16
400	25	18	21	26
500			27	15
550		17	30	16
575			31	13
600		30	45	29
610			30	47
625			31	43
650		42	39	61
675			64	64
700		50	73	84
725			73	89
750		65	71	92
800		65	78	98
850		70	79	103
900		85	84	108
950		86	85	109
1000			83	101
1050			85	102
1100		86	86	110
1250		89	84	104

第 38 圖 茂山磁鉄礦及び合成磁性酸化鉄の加熱温度と X 線廻折寫眞の光度



以上の諸結果を総合するに、合成磁性酸化鉄の常温に於ける結晶構造は鉄原子に就ては天然産 Fe_3O_4 と同様であるが其酸素の配列に相違があり、且つ $620^\circ \sim 630^\circ$ 以下に於ては Fe_3O_4 の示す成分以上に他の氣體を含み其結果重量の増加を招來するものと考えられるも、化學成分より見れば鉄原子は 3 價として存在するものである。今此氣體を酸素とすれば常温に於ては Fe_3O_5 の成分を有する事なる (第 36 圖及び第 27 表に示せる如く、 400° に真空加熱したものは $100^\circ \sim 200^\circ$ の間に於て瓦斯を吸収し重量を増すを以て Fe_3O_5 以上に氣體を含む性質を有する事明かである)。然るに X 線の研究によれば此附近の結晶構造は Spinell 型であるから $8Fe_3O_4 + 4O_2$ と考へるを至當とするのであるが、化學成分より考ふれば附加酸素原子中 4 原子は Thewlis⁽²⁾ の提出した如く 3 價の鉄原子と結び他の 4 酸素原子は其處此處に原子間隙に侵入してゐるものと考えられる事が出来る。而して高温度に熱する時は過剰の酸素は次第に逸出し 600° 附近より Spinell 型が一部瓦解して Fe_2O_3 を形成するものと考えられる。要するに合成磁性酸化鉄は蒸天秤の結果より見れば O. Baudisch⁽³⁾ 等の結果よりも重く又 J. Thewlis の γ - Fe_2O_3 と一致せざる結果なる。而して天然産磁鉄礦の加熱酸化状況と對照して考ふるに、合成磁性酸化鉄中に過剰に含む酸素は低温度に於て不活性にして、天然産の場合に新たに侵入した酸素の如くに比較的低温度に於て鉄と結び結晶構造の變化を來さない。而して 600° に至つて初めて活性となり直ちに Fe_2O_3 の結晶構造に變化する。然るに天然産に於ては侵入した酸素は直ちに鉄と結び付くものではあるが其擴散に時間を要し、從て著者の行つた連続的上昇温度の實驗には遅れて變化を完了するものと考えられる。

IV マータイトの組織及び褐鉄礦

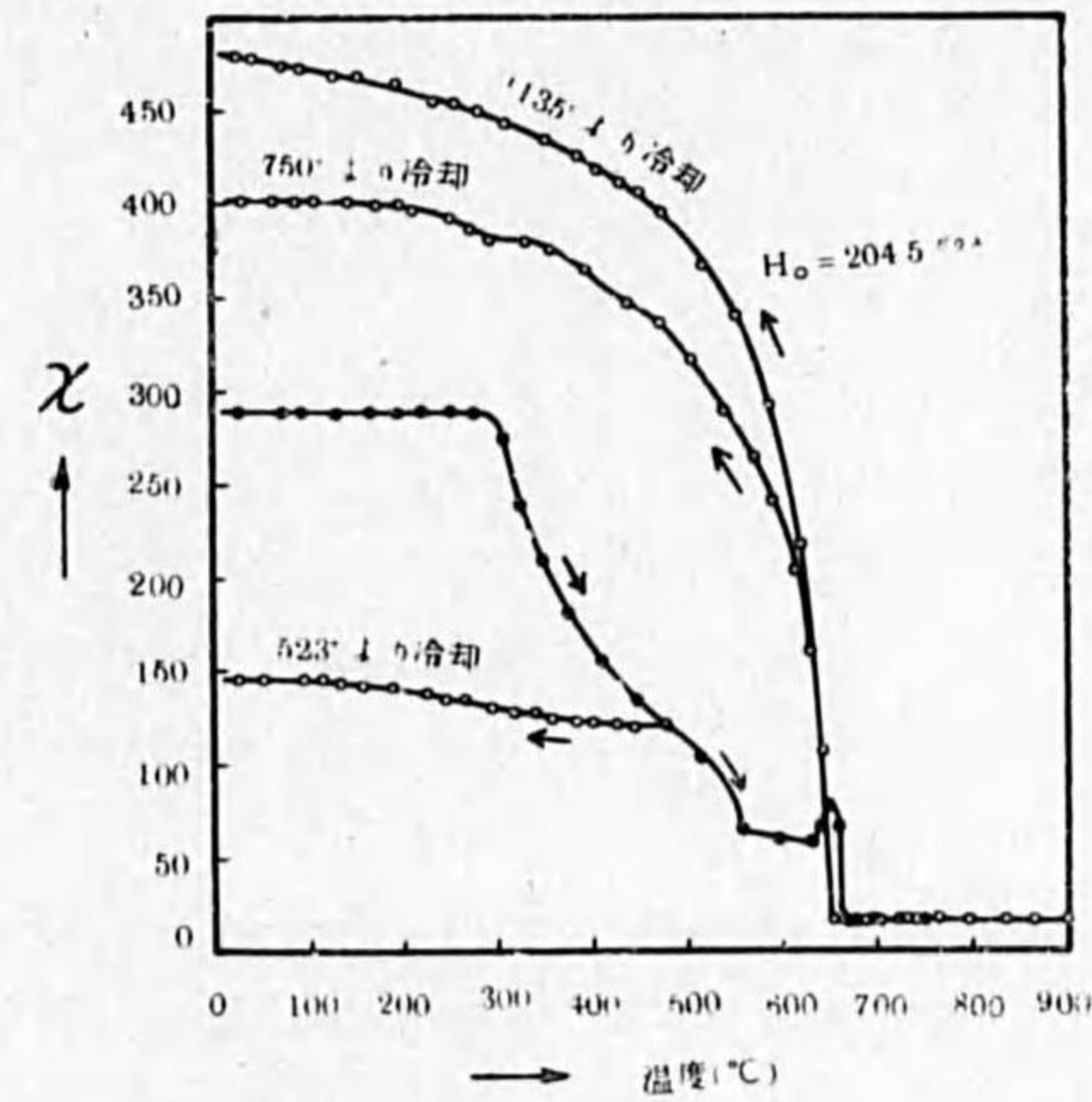
1. マータイトの組織及び性質

天然に産する赤鉄礦及び磁鉄礦の多くはマータイト (Matite) と稱すべきもので多少の Fe_3O_4 又は Fe_2O_3 を含む。普通マータイトと呼ばれてゐるものに就て檢鏡するに種々な混合状態を呈してゐる。一樣に分布して區別の不明なもの、 Fe_2O_3 が脈状に進入したもの、結晶粒の境界に Fe_2O_3 があつて内部に Fe_3O_4 を残すもの、 Fe_3O_4 の地に Fe_2O_3 の組織が一定方向に成長して Fe_2O_3 の進入状況を窺ひ得るもの等あり。而して其磁性及

(1) 附置水分を除き 120° 以上の重量減少の傾向を延長すれば常温に於ては $800^\circ \sim 1000^\circ$ の重量の 3.3% 大となる。

(2) 前 掲 (3) 前 掲

第 39 圖 マータイトの加熱及び冷却中の磁氣

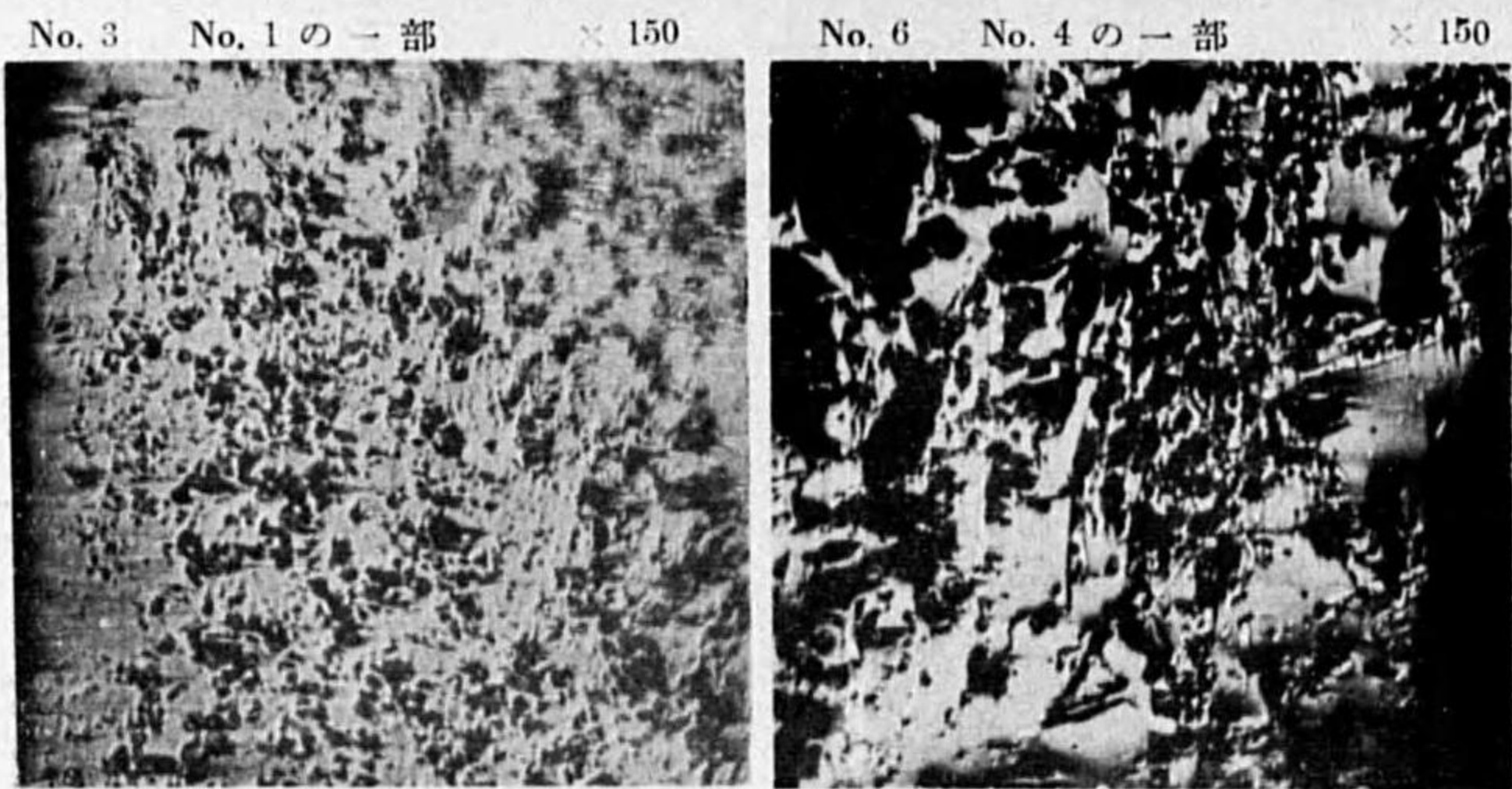
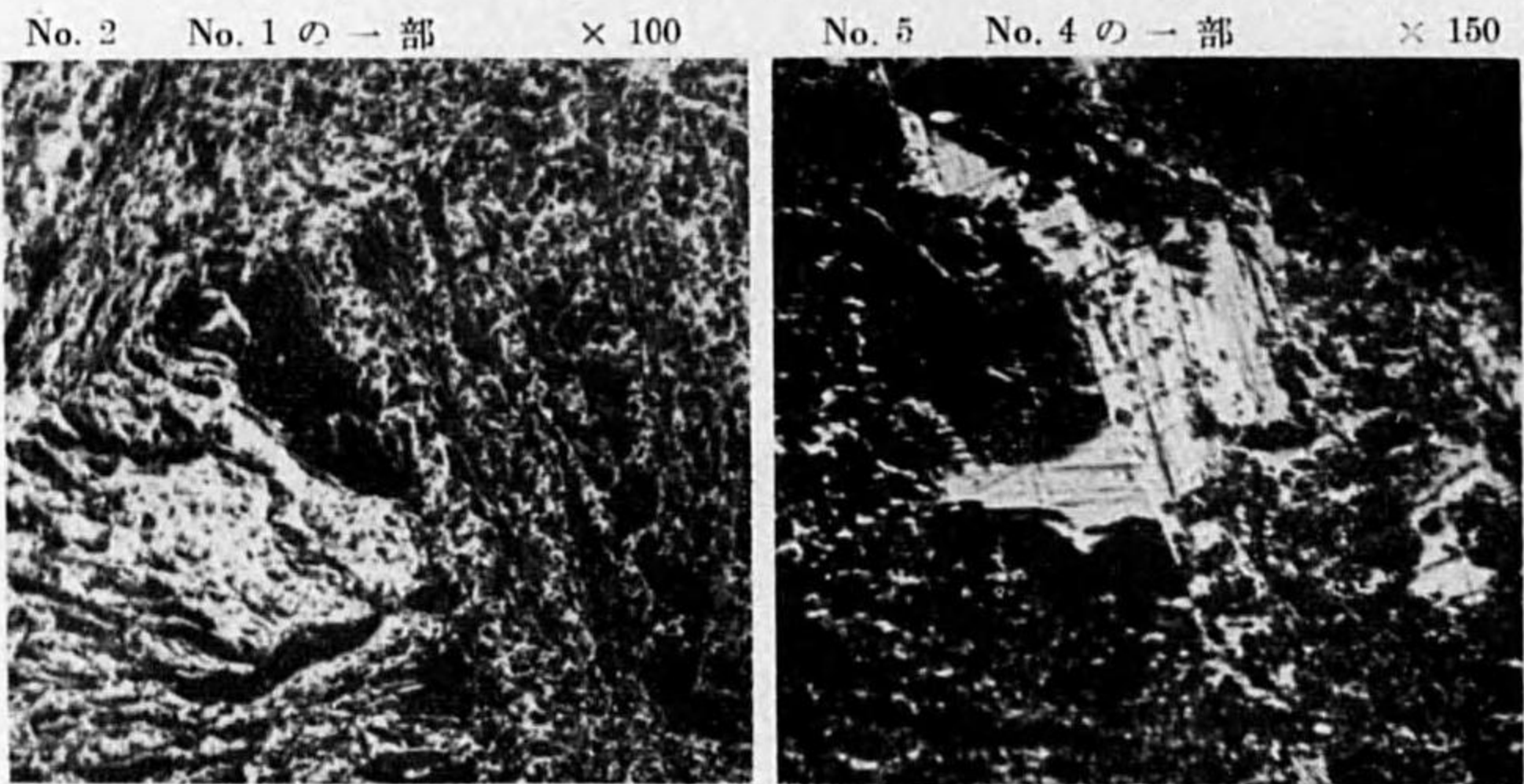
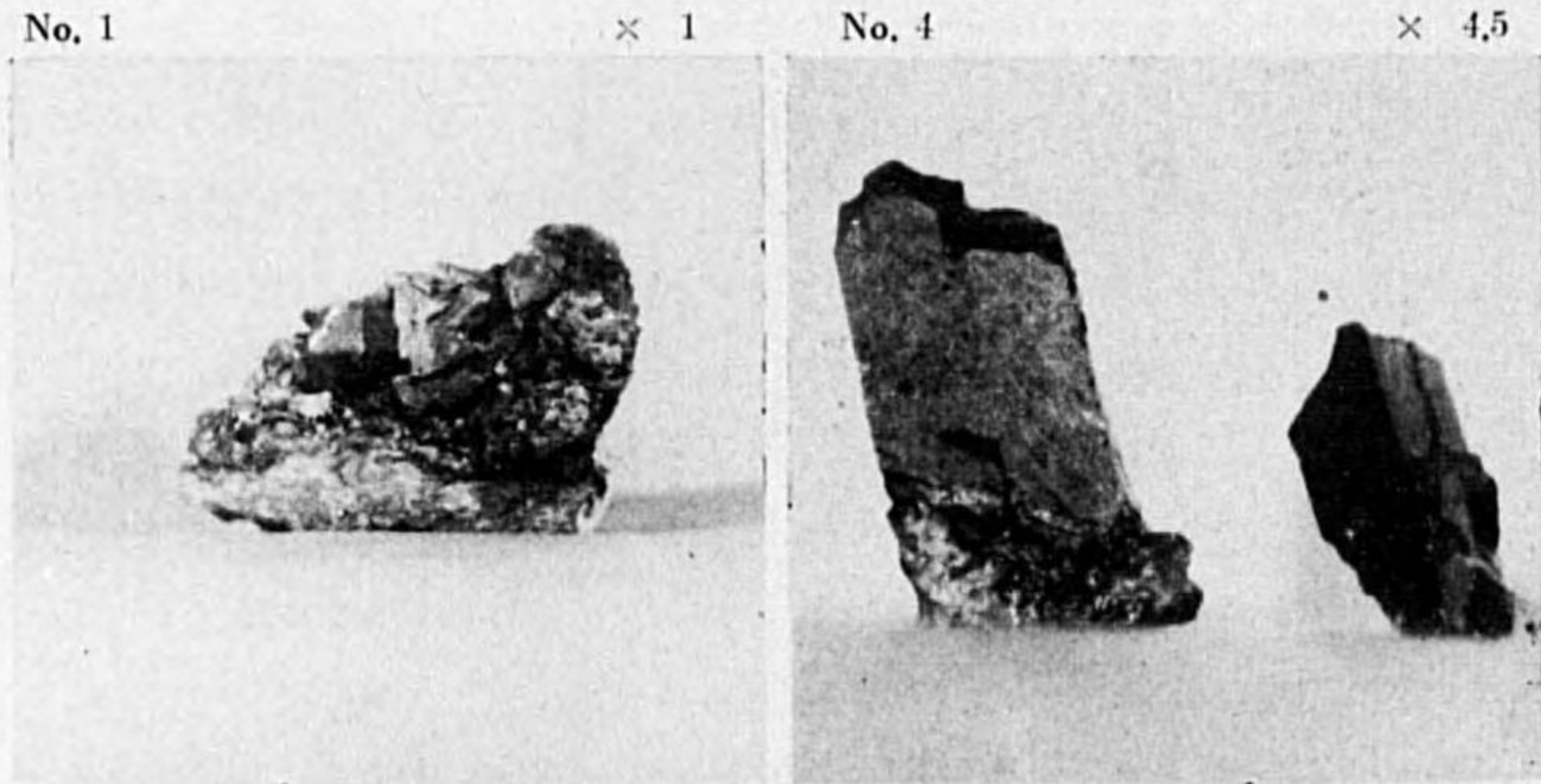


び X 線による時は何れも明らかに Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の混合物で大氣中加熱する時は Fe_2O_3 のみなる。今一例として第 39 圖及び第 31 表にジョホール産赤鉄礦に就て行つた磁氣分析結果を挙げ、又第 40 圖に二三のマータイトの顯微鏡組織を示した。

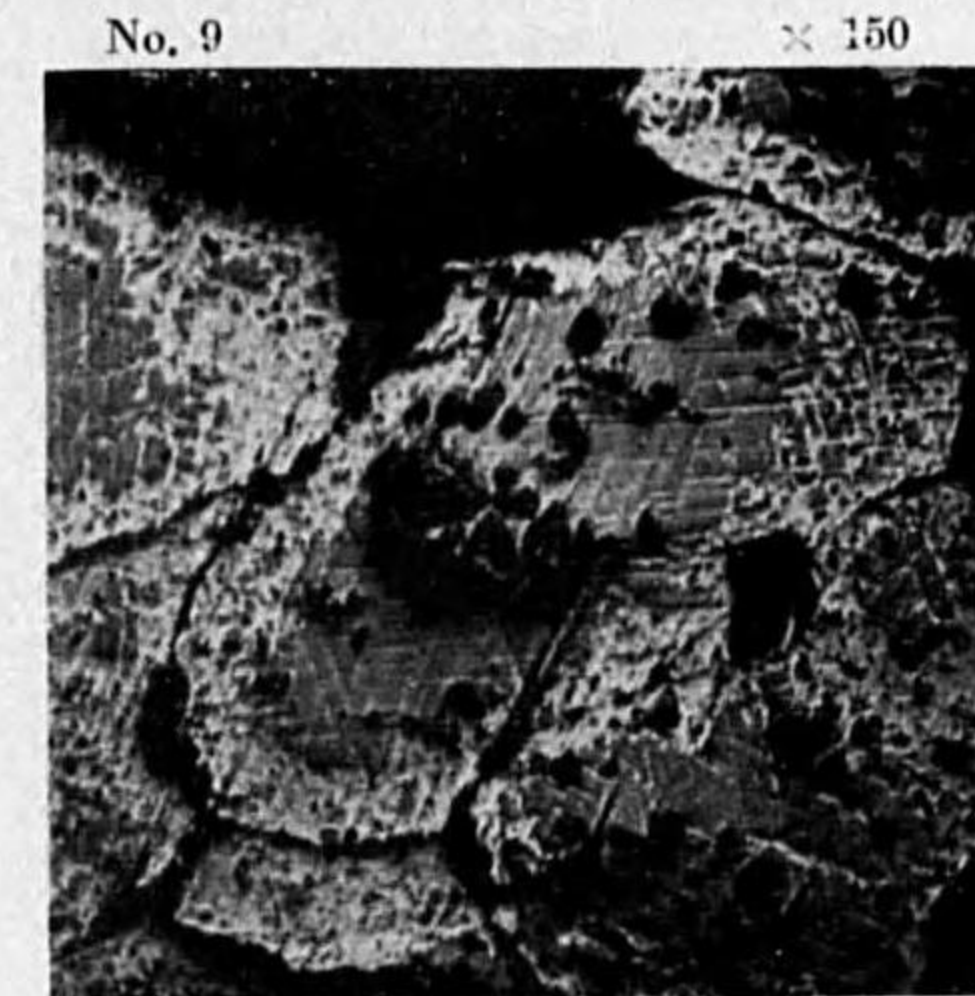
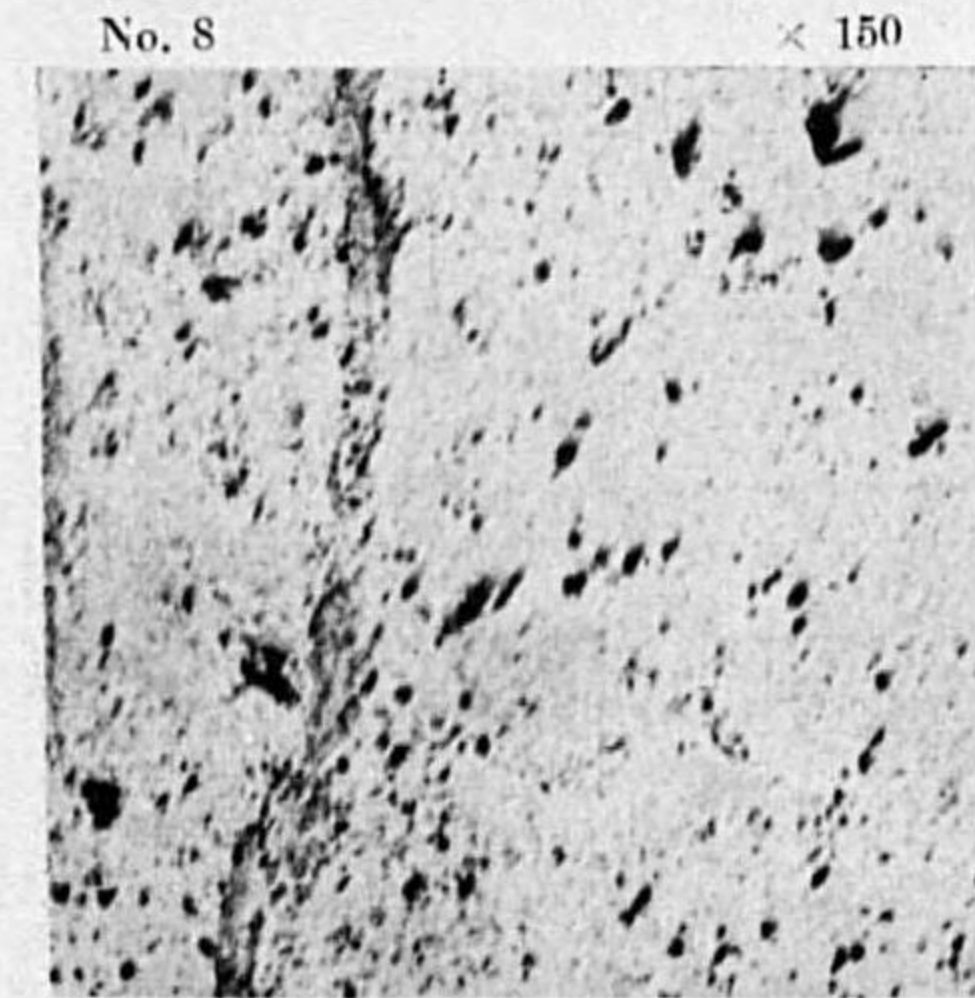
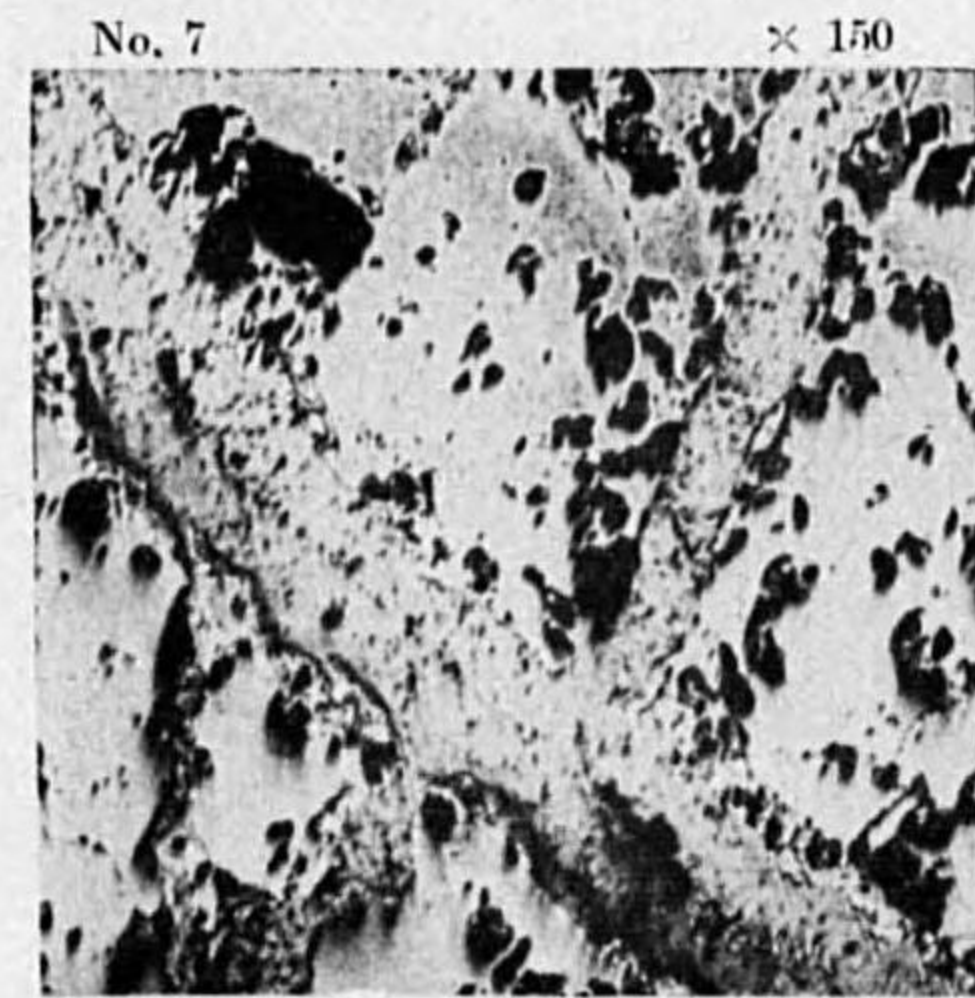
第 31 表 マータイトの加熱中及び冷却中の磁氣

1135°C より冷却		750°C 加熱 及び 冷却				523°C より冷却					
温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ				
1115	17.0	451	407.3	26	289.7	651	77.5	330	381.7	523	110.8
1081	17.2	432	410.7	72	"	658	66.5	396	382.6	490	115.9
1042	17.0	408	419.2	93	"	676	17.0	274	386.8	466	119.3
1013	"	387	426.0	128	"	727	"	253	392.0	444	"
981	17.2	354	434.6	163	"	749	"	213	397.1	423	121.0
951	17.0	312	443.9	191	"	743	"	197	399.6	400	122.7
930	"	283	449.9	218	"	723	"	172	400.5	381	"
904	"	259	454.2	250	"	698	"	141	402.2	359	123.6
867	17.2	234	455.9	275	288.9	670	"	107	"	340	127.0
835	17.0	195	465.2	305	275.2	653	"	88	"	317	127.8
797	"	153	468.6	323	240.3	642	107.4	62	"	294	128.7
765	"	128	470.4	347	211.3	630	161.0	32	"	265	134.6
739	"	93	472.9	376	180.6	614	203.7	"	"	245	135.5
703	"	72	475.5	410	155.1	590	242.0	"	"	223	137.2
669	"	44	478.0	448	133.8	574	265.0	"	"	188	142.3
649	"	26	479.7	477	121.0	540	289.7	"	"	164	"
620	218.1	"	"	515	104.0	507	316.1	"	"	133	143.2
589	293.1	"	"	557	66.5	475	336.6	"	"	113	144.9
553	340.8	"	"	597	61.4	440	347.7	"	"	93	145.7
520	367.3	"	"	631	58.8	395	365.5	"	"	50	"
477	394.5	"	"	642	67.3	260	375.8	"	"	26	"

第 40 圖 マータイトの顯



微 鏡 組 織



2. 褐鉄鑛に就て

一般に褐鉄鑛は水分の含有量によつて黄褐色、紅赤色、赤味ある黒色、黒灰色等種々の色を呈し且つ其組織を異にするものである。

a. 顯微鏡組織及び化學成分

褐鉄鑛を薄片として透過光線による顯微鏡下に見るに其色黄、赤、黒色等の部分あり。之を反射光線によりて見る時は第 41 圖に示す如く黄色に見ゆる部分は少しく紫を加味した灰色を帯び、紅色部は極めて薄き灰色となり、黒色にして光を透さざる部分には明瞭なる薄青味を帯びた Fe_2O_3 が認めらる。然し乍ら上の區別は判然たるものでなく兩者の接してゐる個所に於て特に著しく區別される事がある。黄褐色及び紅赤色を呈する部分の化學成分は第 32 表の如くである。

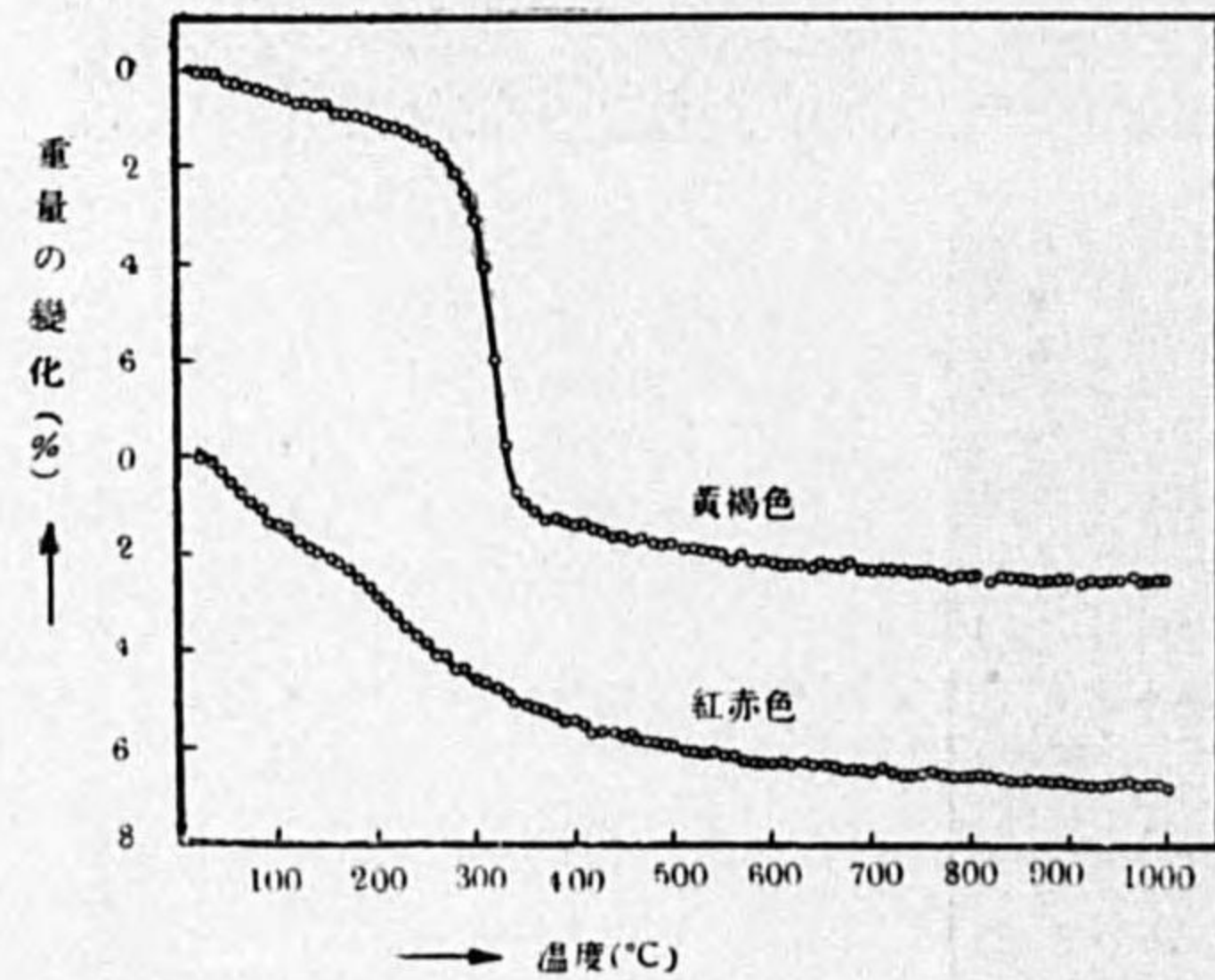
第 32 表 股栗産褐鉄鑛の化學成分

種 別	加熱温度 (°C)	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	MnO ₂
黄褐色	常温	56.98	痕跡	0.24	81.21	5.20	0.72 ⁽¹⁾	—
	"	63.62	"	0.29	90.65	2.33	0.80	0.14
紅赤色	800	66.68	"	0.25	95.08	2.44	0.72	0.20
	1000	66.92	"	0.41	95.24	2.59	0.94	ナシ
	1100	66.35	"	0.29	94.55	2.61	0.88	0.07

b. 熱天秤による實驗と X 線の研究

褐鉄鑛を加熱して熱天秤により其重量の變化を見るに第 42 圖及び第 33 表の如くなる。

第 42 圖 股栗褐鉄鉄の加熱温度に對する重量の變化



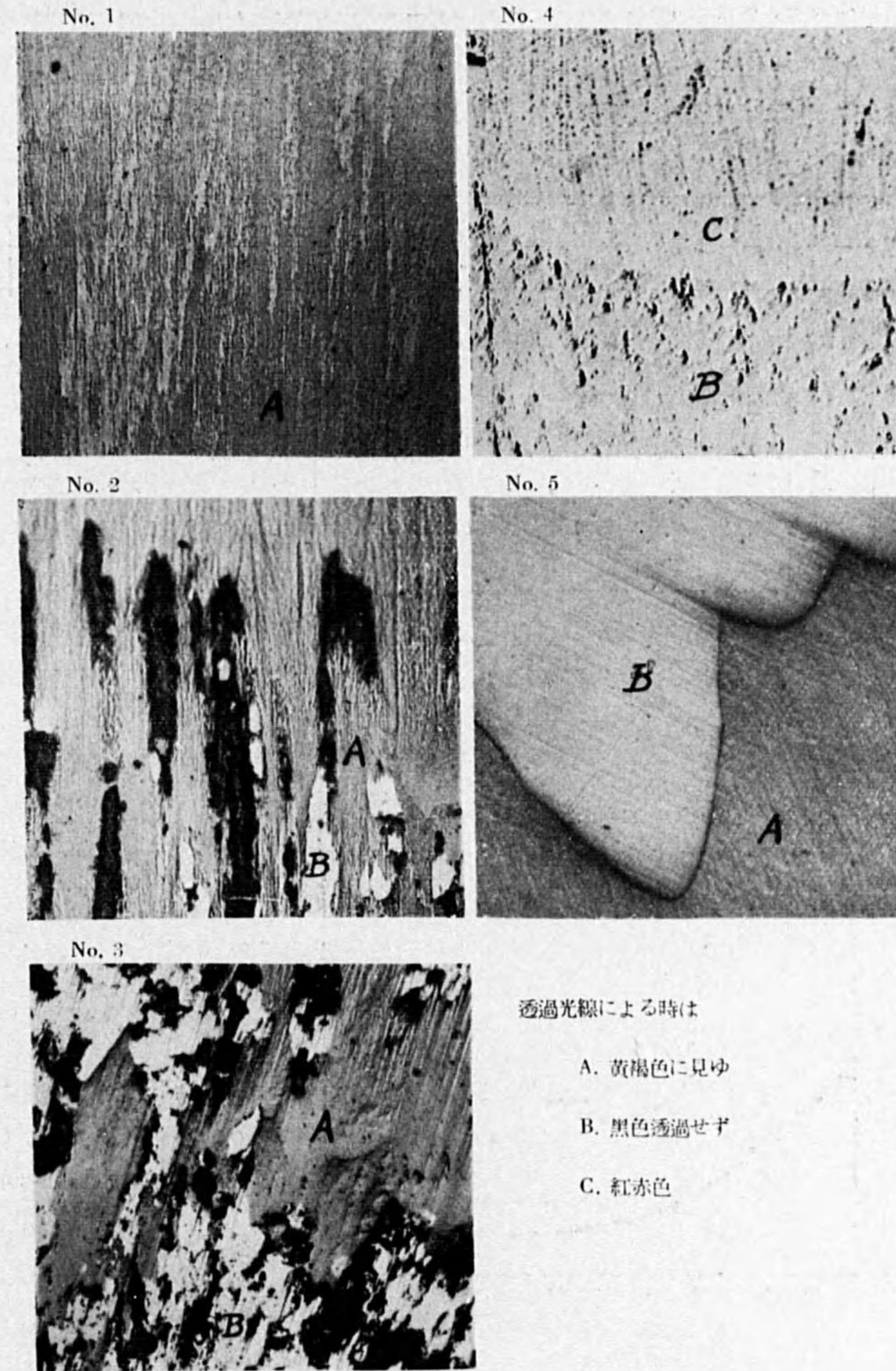
(1) Mn として定量

..... (42)

是によれば水分は黄褐色の部分最も多く常温より次第に失はれ 250°~340°に於て急激に失はれる。而して 1000° 加熱後の重量に對して常温に於ける重量は 11.7%、240°及び375°に於ける重量は夫々 11.2、1.5% 重い。又紅赤色の部分は加熱後の 7.7%に相當する水分を含む。

今 Fe_2O_3 が水を 1 分子

第 41 圖 褐鉄鑛(股栗産)の反射顯微鏡組織



透過光線による時は

- A. 黄褐色に見ゆ
- B. 黒色透過せず
- C. 紅赤色

..... (43)

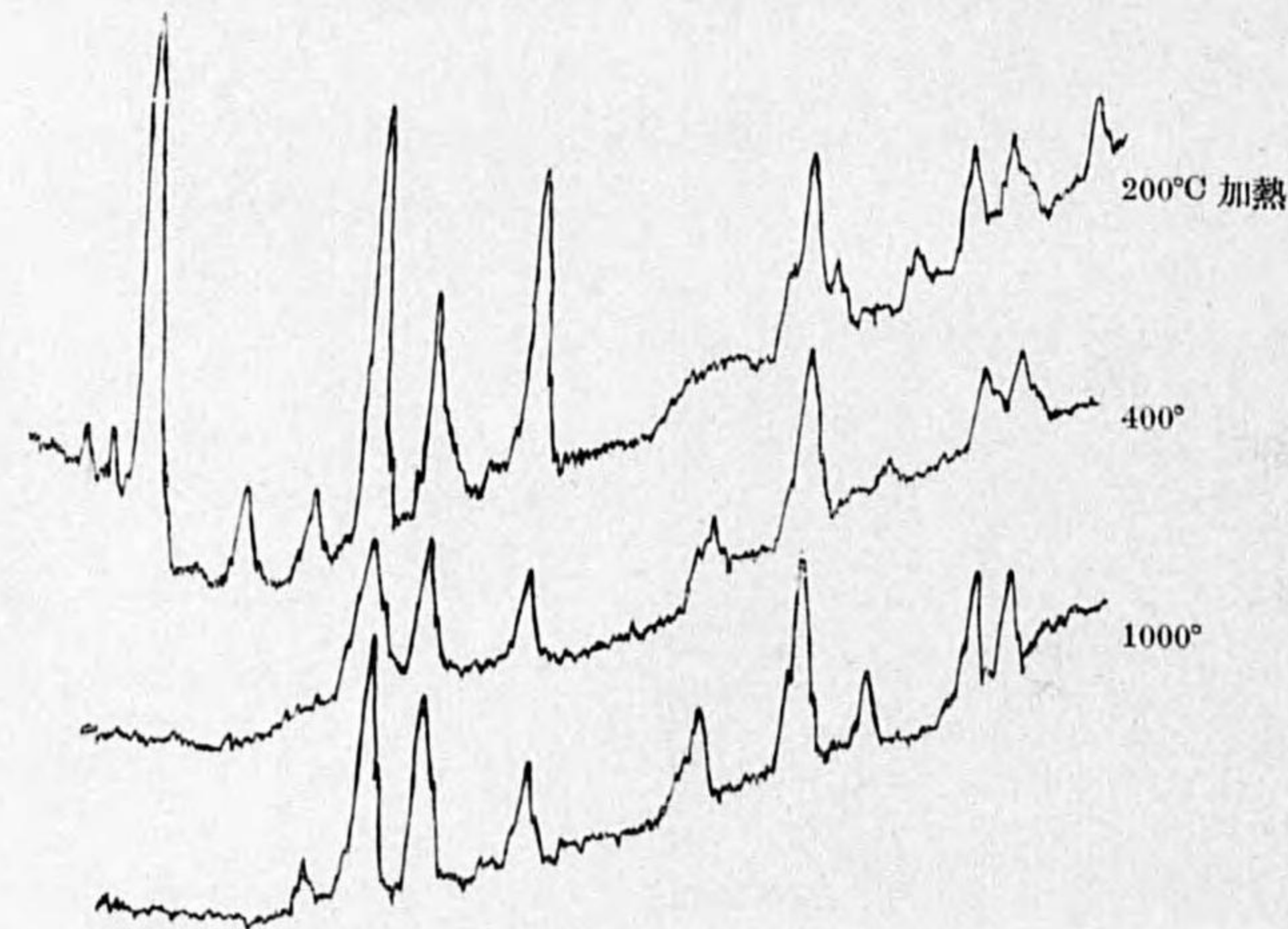
含むもの即ち $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とすれば 11.3 %の重量を増し、又 $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とすれば 7.5 %、 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とすれば 5.6 %の増加となる。之より見れば黄褐色に見ゆる部分は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、紅赤色に見ゆる部分は $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と見る事が出来るが、熱天秤結果より見れば黄褐色及び紅赤色の部分は其含水状況を異にするものである。

第 33 表 殷栗産褐鉄礦の加熱による重量の減少率

温度 (°C)	減少率(%)		温度 (°C)	減少率(%)		温度 (°C)	減少率(%)		温度 (°C)	減少率(%)	
	黄褐色	紅赤色		黄褐色	紅赤色		黄褐色	紅赤色		黄褐色	紅赤色
25	0.00	0.00	280	2.04	4.28	540	9.89	6.09	800	10.39	6.57
40	0.09	0.33	300	3.08	4.54	560	10.07	6.16	820	10.40	6.55
60	0.22	0.71	320	5.92	4.70	580	10.04	6.22	840	10.48	6.62
80	0.35	1.10	340	8.72	5.01	600	10.11	6.27	860	10.50	6.64
100	0.48	1.41	360	9.09	5.18	620	10.18	6.31	880	10.48	6.66
120	0.61	1.70	380	9.20	5.27	640	10.20	6.35	900	"	6.69
140	0.70	1.96	400	9.40	5.45	660	"	6.42	920	"	6.68
160	0.87	2.14	420	9.46	5.62	680	10.19	"	940	10.50	6.71
180	0.95	2.51	440	9.61	5.67	700	10.28	6.46	960	10.48	6.69
200	1.04	2.87	460	9.70	5.74	720	10.26	"	980	10.52	6.75
220	1.17	3.22	480	9.76	5.84	740	10.35	6.51	1000	10.50	6.77
240	1.30	3.66	500	9.79	5.94	760	10.39	6.49			
260	1.56	3.99	520	9.90	6.05	780	10.44	6.53			

次に之を X線写真によつて見るに、紅赤色及び透過せざる部分は共に Fe_2O_3 と同じ廻折圖をかせとも、黄褐色に見ゆる部分は多少相違する。今黄褐色のものに就て加熱後常温

第 43 圖 殷栗産褐鉄礦(黄)の加熱後の X線廻折写真



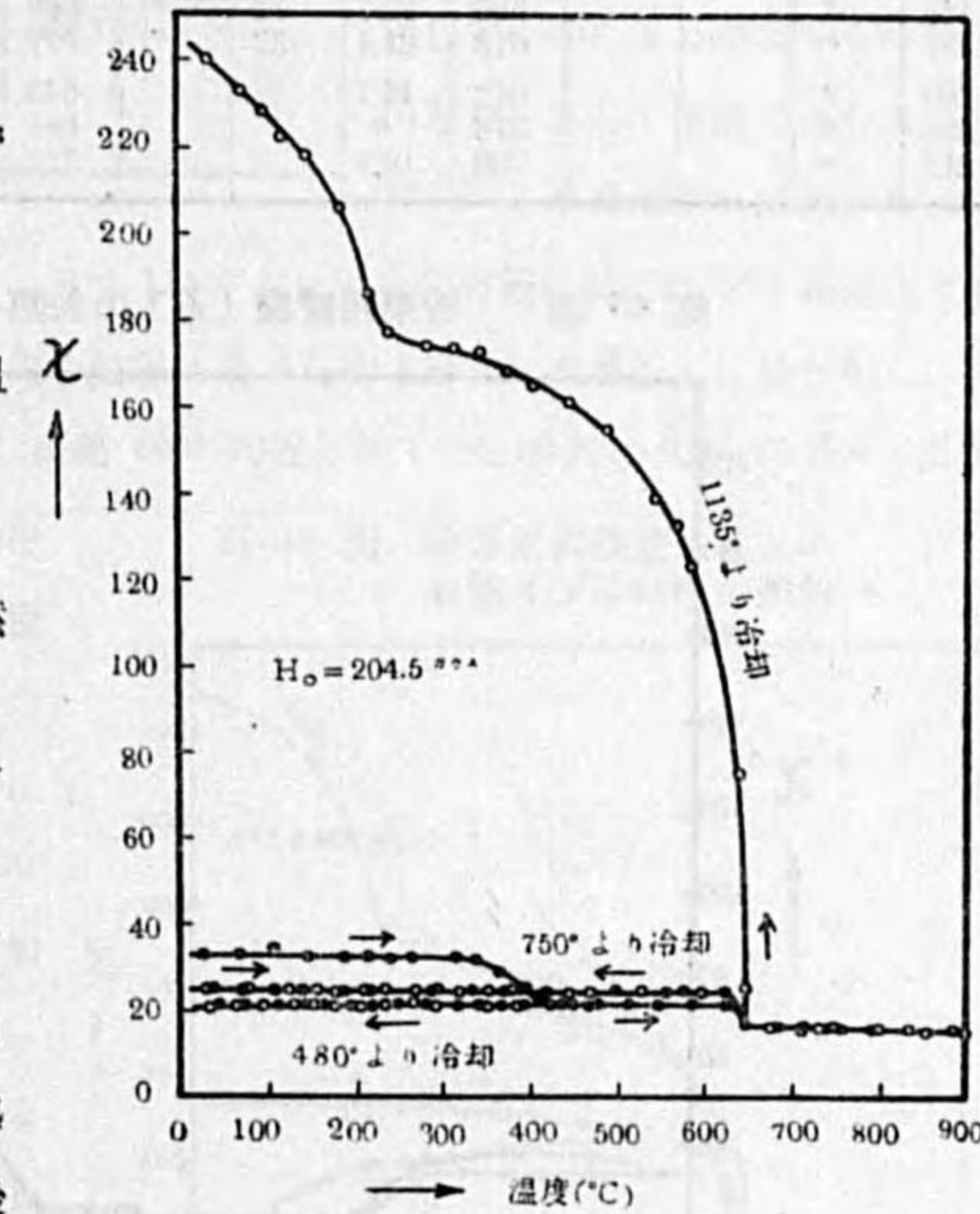
に於ける結晶構造を見るに、 300° 迄は常温と全く同じく 350° 以上より次第に Fe_2O_3 の夫れに近づく。又其廻折の光度を見るに 250° 迄は殆んじ變化なく 300° 附近に於て變化を起し、 350° に於ては Fe_2O_3 に近い廻折を示して温度の上昇と共に次第に Fe_2O_3 となる。第 43 圖は $200^\circ, 400^\circ, 1000^\circ$ 加熱後の廻折圖の光度を示したものである。即ち熱天秤及び X線の研究の結果より考ふれば、水分は $300^\circ \sim 350^\circ$ 附近に於て失はれ夫れに伴つて Fe_2O_3 の結晶構造となるものであるが、 350° 乃至 $600^\circ \sim 700^\circ$ 迄の間は未だ Fe_2O_3 よりも重く William 及び Thewlis 等の述べた立方型ではなくして Al_2O_3 型のものである。

c. 加熱と磁氣

黄褐色の部と紅赤色の部を $H_0 = 204.5$ ガウスの磁場に於て加熱冷却し磁氣の變化を見るに兩者其趣きを異にする。黄褐色に見ゆる部分は第 44 圖及び第 34 表に示す如く、常温に於て $\chi = 32.9$ にして 300° 迄加熱

第 44 圖 殷栗産褐鉄礦(黄)の加熱及び冷却中の磁性

熱するも磁氣は殆んじ變化なく、其後結晶水を失つて磁性を減じ 400° 附近より約 21 となり Fe_2O_3 の變態迄は變化なく變態後 16 となる。又冷却に於ける變化を見るに 480° より冷却した場合は常温迄其値殆んじ變化なく $\chi = 21$ で、 750° より冷却したものは變態後 25 となり常温迄變化がない。然るに 1135° より冷却したものは 650° 附近の Fe_2O_3 の變態に於て急激な増加を示し、温度の下降と共に緩徐となり 220° 附近に於て $\chi = 16.7$ となるが之より再び急に増加を示してゐる。尚繰返し加熱冷却せる場合の加熱中及び冷却後

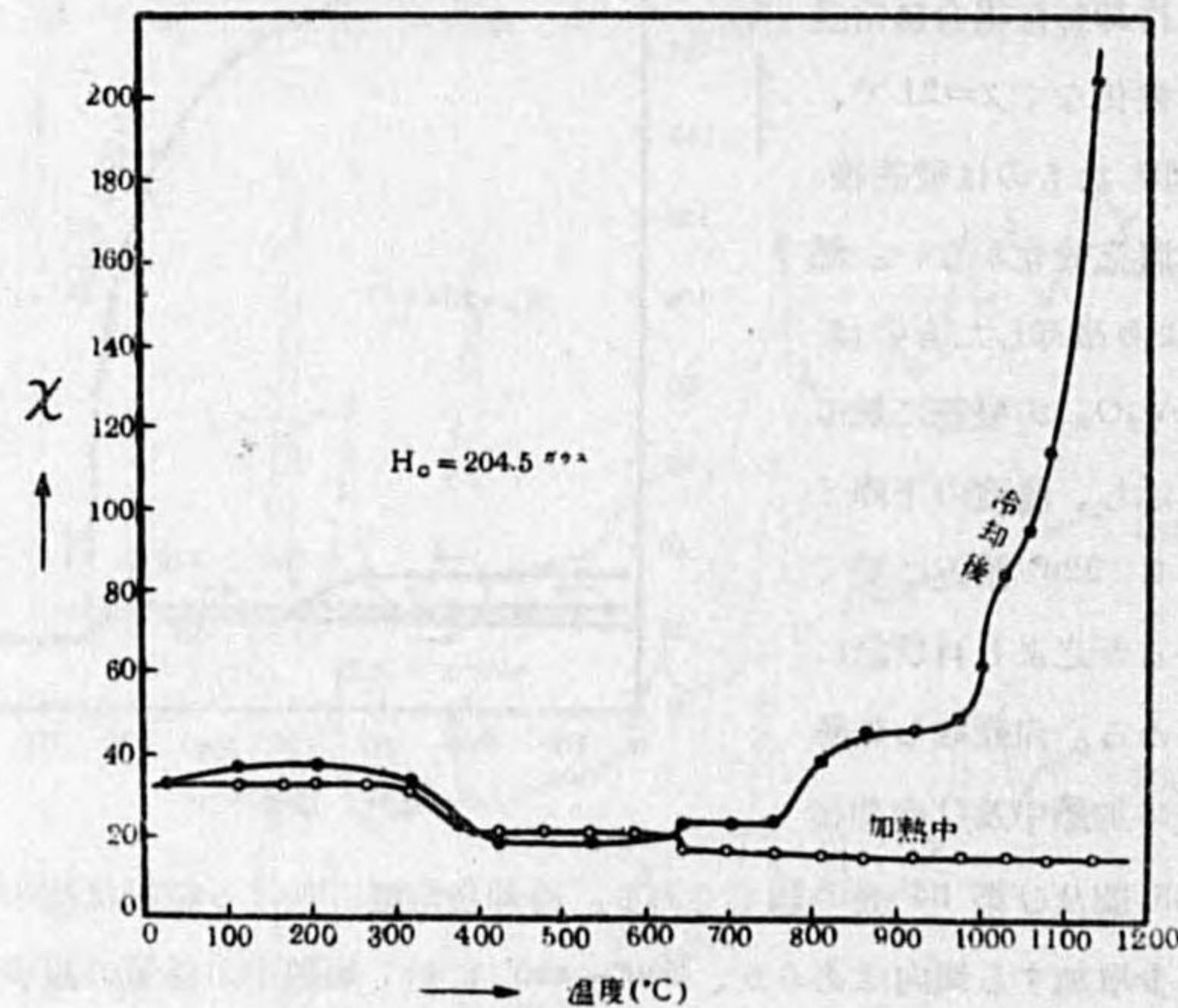


の磁氣は第 45 圖及び第 35 表の如くである。冷却後常温に於ける磁氣は初め加熱温度の上昇と共に多少増加する傾向はあるが、 $300^\circ \sim 400^\circ$ に於て加熱中の磁氣の減少と共に冷却

第 34 表 殷栗産褐鉄鑛(黄)の加熱中及び冷却中の磁氣
 $H_0 = 204.5^{***}$ 重量 = 0.8223^g

480°C 加熱及び冷却				750°C 加熱及び冷却				1135°C 加熱及び冷却					
温度(°C)	χ	温度(°C)	χ	温度(°C)	χ	温度(°C)	χ	温度(°C)	χ	温度(°C)	χ	温度(°C)	χ
26	32.9	193	21.4	32	7.8	748	16.1	38	24.6	732	15.8	709	15.3
66	33.2	164	"	67	"	737	"	75	"	754	15.5	676	15.8
103	34.2	147	"	108	"	711	"	103	24.3	794	"	641	75.2
143	32.4	128	21.1	141	"	677	"	125	24.6	832	15.8	586	123.6
185	"	93	20.9	175	"	642	"	153	"	887	"	570	133.2
210	"	72	"	203	"	597	18.2	184	24.3	934	"	545	139.4
237	"	41	"	234	"	546	21.4	214	24.6	966	15.5	488	155.7
262	"	32	"	265	"	501	22.2	234	24.3	987	"	446	161.3
312	32.1			290	"	464	22.7	267	"	1015	15.3	402	165.3
338	31.3			316	"	432	23.8	289	"	1039	15.0	374	168.8
361	28.9			347	"	377	25.4	319	"	1074	14.7	343	173.3
391	25.4			369	"	331	25.1	348	24.1	1108	14.4	312	174.1
420	21.9			385	"	291	"	381	23.8	1131	"	283	174.4
449	21.1			411	21.1	234	24.9	418	24.3	1110	"	239	177.6
473	21.4			434	21.4	207	24.6	441	"	1083	"	216	186.4
499	"			469	"	174	24.1	466	"	1050	"	181	206.2
418	"			510	"	138	24.6	498	"	1014	"	148	218.0
390	"			542	"	103	"	524	"	976	14.7	118	222.5
348	"			586	21.7	72	"	553	"	936	15.0	93	228.7
317	"			612	21.4	32	"	597	"	903	"	72	231.1
280	"			642	16.1			642	16.3	854	"	32	240.2
294	"			678	"			681	16.1	798	15.3		
218	"			709	16.3			713	15.8	753	"		

第 45 圖 殷栗産褐鉄鑛(黄)の加熱中及び冷却後の磁性



第 35 表 殷栗褐鉄鑛(紅)並びに(黄)の加熱中及び冷却中の磁氣
 $H_0 = 204.5^{***}$ 重量 = 0.1750^g $H_0 = 204.52^{***}$ 重量 = 0.8006^g

殷栗褐鉄鑛(紅)			殷栗褐鉄鑛(黄)		
温度(°C)	冷却中 χ	加熱中 χ	温度(°C)	冷却中 χ	加熱中 χ
26	113.9		26	32.9	
113	177.2	177.2	113	37.1	32.9
163		195.0	163		
213	212.7	217.7	213	37.1	32.6
265		232.9	265		
317	236.7	236.7	317	33.7	31.0
370			377		23.1
423	263.3	253.2	423	19.5	20.6
477		249.4	477		
531	302.6	248.1	531	19.5	
586	339.3	236.7	586		
642	438.0	113.9	642	23.7	16.5
698	443.1	16.5	698		
754	450.7	15.2	754	24.0	16.2
810	454.5	13.9	810	38.3	15.6
865	458.3		865	45.7	
920	468.4	12.7	920	45.9	15.3
974	486.1		974	49.1	
1028	579.8	11.4			
1082	791.2				
1134	835.6	10.1			

後も減少し其後 Fe_2O_3 の變態迄は變化なく、變態後は多少増大し 750° より急に大きなり 850°~950° 迄は變化なく 1000° 附近より急激に大きなる。

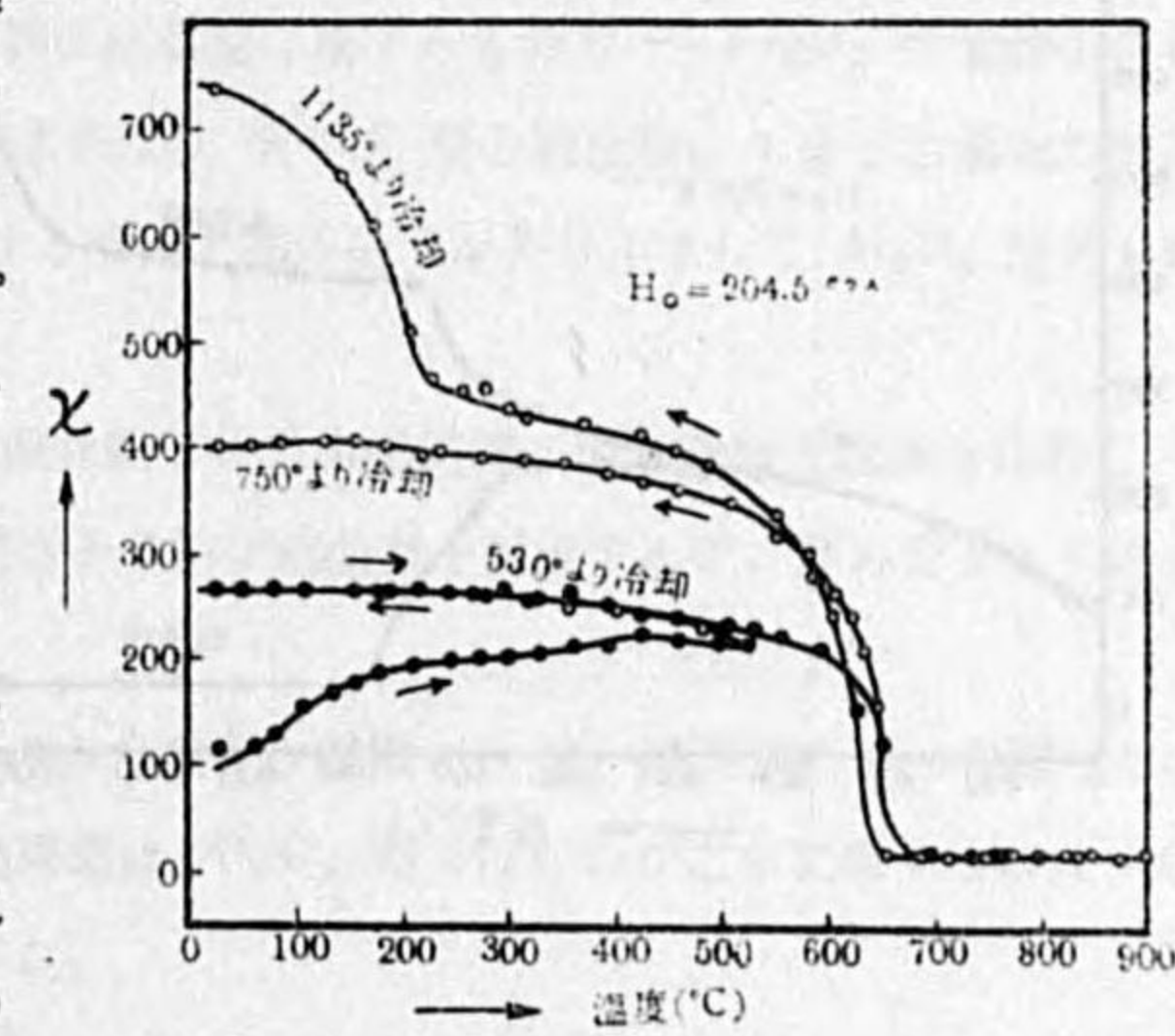
又紅赤色に見ゆる部分の磁氣は黄褐色に見ゆる部分よりも大で常温に於て 114 あり、而して加熱及び冷却中の變化は第 46 圖及び第 36 表の如くである。即ち常温より 200° 附近迄は次第に増大し其後 400° 附近迄は傾向を異にして僅かに増大する。

而して 530° より冷却する時は僅かの増加を示して常温に達し又 750° 1135° より冷却すれば何れも 650°

附近に於て Fe_2O_3 の變化を示し、且つ 1135° よりの冷却曲線に於ては 240° 附近より急激な増加がある。又繰返し加熱冷却後の磁氣は第 47 圖(第 35 表参照)に見る如く、冷却後の磁氣は 400° 迄は次第に増加し其後 600° 附近に於て急に増大し 650° に於ては其磁氣 440 となり 950° 迄は僅かの増加を示すのみである。而して此温度を過ぎて急激な増大を示してゐる。この 1000° 以上の増大は黄褐色の部分にも同様に現はれたが分析結果は 900° のものみ 1000° 以上のものみには殆んど相違がない(第 32 表参照)。

然るに $MnO \cdot Fe_2O_3$ の變化を見るに第 48 圖及び第 37 表の如くにして、磁氣増大の温度は前記 1135° より冷却せるもの一致してゐる。之によつて見れば 1000° 以上加熱後の

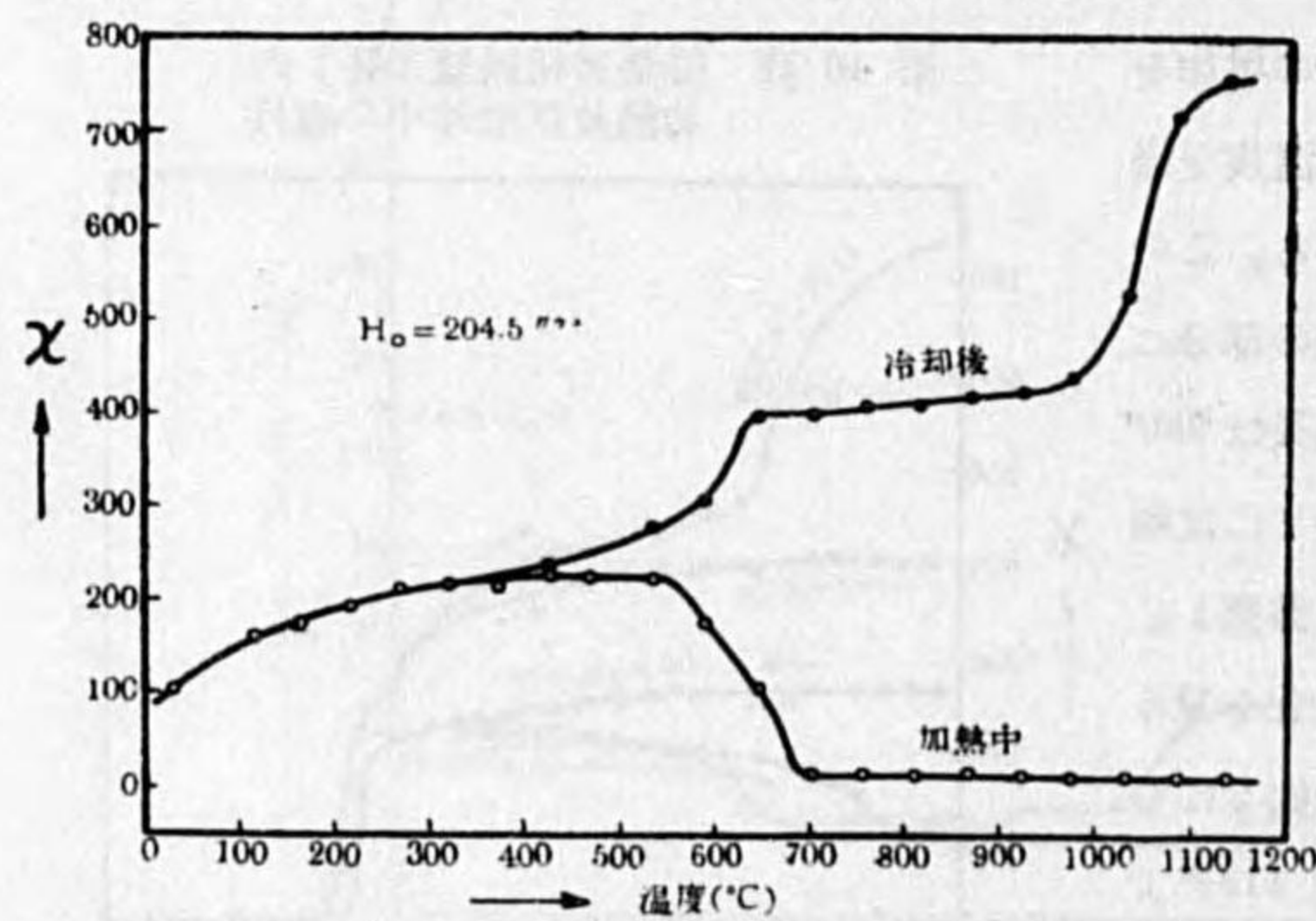
第 46 圖 殷栗産褐鉄鑛(紅)の加熱及び冷却中の磁性



第 36 表 殷栗産褐鉄礦(紅)の加熱中及び冷却中の磁氣
H₀ = 204.5^{ガウス} 重量 = 0.1570^g

530°C 加熱及び冷却				750°C 加熱及び冷却				1135°C 加熱及び冷却					
温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ	温度 (°C)	χ
26	113.9	314	253.2	26	265.8	739	15.2	26	402.6	692	15.2	834	12.7
56	"	277	257.0	50	"	715	"	50	"	712	"	789	"
77	127.9	244	259.5	75	"	674	"	85	"	737	"	720	"
102	151.9	213	262.0	108	"	653	"	123	"	773	"	698	"
131	165.8	183	"	152	"	642	"	156	"	792	"	681	13.9
153	174.7	153	263.3	179	263.3	614	167.1	186	400.0	821	13.9	658	"
177	186.1	116	"	213	"	573	263.3	234	393.7	848	12.7	597	278.5
210	192.4	77	264.6	244	262.0	546	281.0	276	391.2	872	"	551	336.7
243	197.5	50	265.8	268	"	508	314.0	313	388.6	905	"	488	382.3
279	"	26	"	296	"	478	332.9	351	383.6	930	"	458	397.5
296	200.0			327	254.5	445	345.6	394	372.2	952	"	421	411.4
328	202.6			359	253.2	402	357.0	424	364.6	984	"	370	419.0
359	213.9			399	245.6	343	370.9	459	359.5	1028	11.4	317	427.9
391	"			423	"	306	379.8	510	344.3	1058	"	278	457.0
423	222.8			458	236.7	285	381.0	551	316.1	1086	"	256	453.2
457	217.7			508	227.9	252	384.8	580	293.7	1099	"	229	465.9
498	215.2			528	224.1	219	393.7	608	257.0	1130	"	206	508.9
527	213.9			553	215.2	195	"	622	238.0	1122	"	173	608.9
498	"			594	202.6	153	396.2	632	208.9	1083	"	143	655.8
482	227.9			623	174.7	123	397.5	644	151.9	1064	"	112	670.6
452	234.2			650	64.6	86	"	651	113.9	1024	"	83	686.1
423	245.6			687	15.2	56	400.0	658	40.5	974	"	50	731.7
391	248.1			710	"	26	402.6	664	25.3	920	12.7	44	"
354	249.4			743	"			673	15.2	876	"	26	736.8

第 47 圖 殷栗産褐鉄礦(紅)の加熱中及び冷却後の磁氣

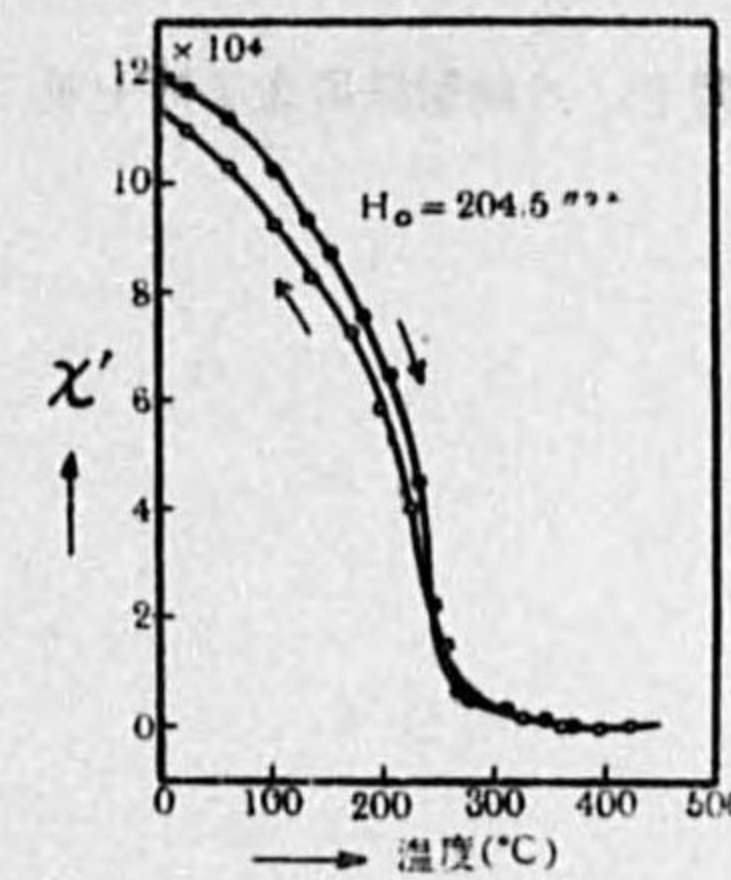


第 37 表 MnO·Fe₂O₃ の加熱中及び冷却中の磁氣

H₀ = 204.5^{ガウス} 重量 = 0.0013^g

421°C 加熱及び冷却			
温度 (°C)	加熱中 χ'	温度 (°C)	加熱中 χ'
26	117245	395	
63	111962	375	
103	102590	360	
132	93558	342	511.2
153	87423	326	1875
183	76005	306	5283
203	62713	296	7157
225	45160	283	9543
245	22324	256	15167
270	6646	224	40729
280	4942	199	59304
312	3238	173	72937
346	1193	139	83162
357	511.2	104	92365
370		62	103271
421		26	109917

第 48 圖 MnO·Fe₂O₃ の加熱中及び冷却中の磁氣



200° 附近よりの磁氣の増大は、全く褐鉄礦中に微量に含まる Mn の氧化物 Fe₂O₃ が化合するに因るこ云ふ事が出来る。

V 總 括

1. 粉末状 Fe, Fe₃C, Fe₂O₃, Fe₃O₄ 及び FeO の大氣中加熱せる時の酸化状況を熱天秤、化學成分及び X 線による構造より研究したが何れもよく一致する結果を得た。
2. 還元鉄及び Fe₃C に就て加熱温度と其酸化程度の関係を見るに段階的な重量の増加を示してゐる。而して Fe₃C の此現象はその中に含まる炭素の性質に基因するもので、炭素は此温度に於て酸化し結晶型を脱し、不安定な状態に在る鉄は直ちに侵入して酸素と結び付くを考へらる。
3. 磁場に於て酸化試験を行へば多少磁氣を増す、又酸化進行中の磁氣も大きい。此事を考慮すれば磁氣によつてもよく酸化状況を窺ひ知る事が出来る。
4. 磁氣分析、電氣抵抗測定、熱分析による時は Fe₂O₃ は 680° の磁氣變態以外に 1030° に於ても變化を認めらる。而して之は重量の變化を伴ふものでなく、X 線による時は其前後の温度に於て何れも Al₂O₃ 型の廻折圖を與へる。
5. 合成磁性酸化鉄は Fe₃O₄ と同じ結晶型に屬するもので γ-Fe₂O₃ の氣體を含むものも考へられる。今此氣體を酸素とすれば其 Spinell 型の單位胞に 4 分子の過剰の酸素を含む事なる。而して 600° に加熱する時は大部の磁氣を失ひ主として Al₂O₃ 型のものなる。
6. 同じ結晶型に屬する合成磁性酸化鉄と天然産磁鉄礦との加熱酸化傾向を比較して見るに、新に侵入した酸素は直ちに鉄原子と結び結晶型を變成するが、豫め含まる過剰の酸素は不活性である。
7. マータイト及び褐鉄礦の加熱による變化を磁氣、X 線、熱天秤によつて調べた。褐鉄礦の 1 分子の水を含むもの結晶構造は Al₂O₃ 型ではないが之を加熱する時は 340° に於て結晶水を失ひ Al₂O₃ 型となる。
8. 褐鉄礦の不純物として含む Mn は 1000° 以上に於て酸化鉄と結び MnO·Fe₂O₃ を

形成し常温に於て強い磁氣を現はす。

終りに臨み御指導を辱ふしたる東北帝國大學總長本多博士、八幡製鐵所金子博士並に海野博士に深甚なる謝意を表す。



昭和十二年三月十六日印刷
昭和十二年三月廿三日發行

(非賣品)

福岡縣八幡市大字枝光八百十四番地ノ一

編輯兼發行者 日本製鐵株式會社八幡製鐵所

印刷者 福岡縣八幡市大字枝光二千五十二番地ノ四
日本製鐵株式會社
八幡製鐵所活版場 三 由 信 彦



終