

鐵 と 鋼 第十六年 第十二號

昭和五年十二月二十五日發行

論 說

一酸化鐵、無水硅酸二元系の研究

(日本鐵鋼協會第五回講演大會講演)

山 田 賀 一

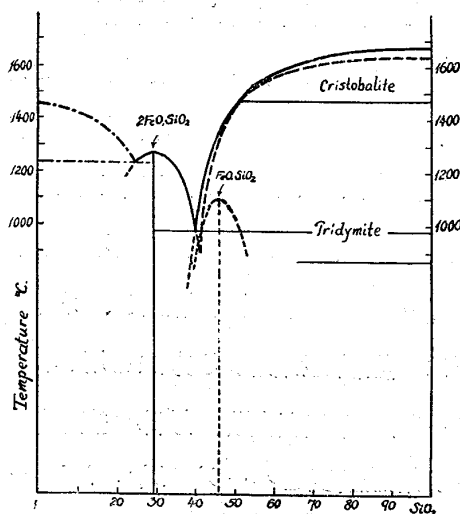
緒 言

一酸化鐵、無水硅酸系の研究は、鐵冶金學上、極めて重要なるに拘らず、次に示すが如き理由に依り、頗る困難にして從來此種の研究結果の發表せられたるもの甚だ少し。

其理由は、(1) 純粹なる一酸化鐵の精製甚だ困難なること、(2) FeO-SiO_2 系の完全なる熔融には少くとも $1,500^\circ\text{C}$ 以上の高温度を必要とし、然も FeO の酸化を防ぐため同時に適當なる氣圈中に於て熔融するを要す、(3) 高温度に於て FeO-SiO_2 を熔融せる鑛滓により侵されざる適當なる耐火坩堝を得るに困難なる等の諸點にあり。

先づ今迄發表せられたる FeO-SiO_2 系の研究者及其研究結果の概要を次に掲げん。

第 1 圖 FeO-SiO_2 平衡圖
(ホワイトレー及ハリモンド兩氏)



ホワイトレー及ハリモンド⁽¹⁾兩氏の發表せる FeO-SiO_2 平衡圖を第 1 圖に示す。兩氏は酸性平爐より生ずる種々の鋼滓中に於ける硅酸鐵の成生を化學分析及顯微鏡的組成の研究に依りて第 1 圖の平衡圖を作れり。

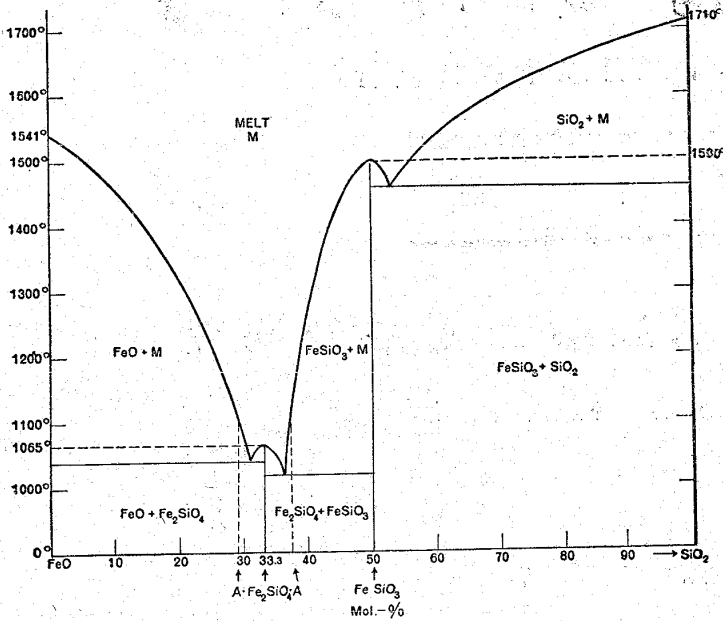
此平衡圖に據れば、2 個の共晶 (Eutectic) と 1 化合物即ちオース硅酸鐵 (2FeOSiO_2) の存在せることを示せり。第 1 共晶は 24.5% SiO_2 を含み $1,240^\circ\text{C}$ の共晶温度を有し、第 2 共晶は 40% SiO_2 を含み 980°C の共晶温度を有す。オース硅酸鐵は約 $1,280^\circ\text{C}$ の熔融温度を有す。然しメタ硅酸鐵 (FeOSiO_2) の此系中に於ける安全なる存在は見出されて居ない。

エツケルマン氏⁽²⁾は第 2 圖に示す FeO-SiO_2 平衡圖を發表せ

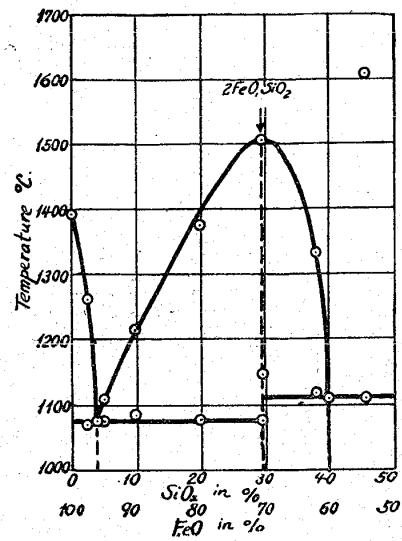
(1) Whiteley and Hallimond; Journ. Iron & St. Inst., 99 (1919), 212.

(2) H. von Eckermann; Geologiska Foreningens, Stockholm Foerhandlingar, 44 (1922), 289.

第2圖 FeO-SiO₂ 平衡圖 (エツケルマン氏)



第3圖 FeO-SiO₂ 平衡圖 (カイル及ダンマン兩氏)

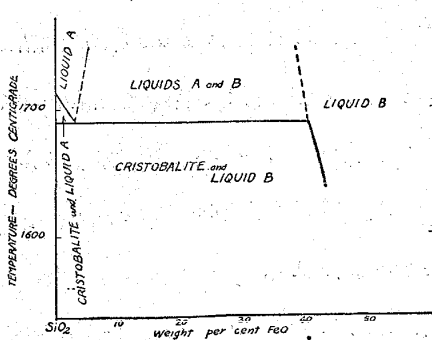


り。然し此平衡圖は氏自身の研究によりて作られしものに非ずして、爾來發表せられたる諸研究者の研究結果を綜合したデータによつて作られた。此平衡圖は 27.4% SiO₂ を含み約 1,040°C の共晶溫度を有する第1共晶、32.2% SiO₂、1,020°C の第2共晶、1,065°C の熔融溫度を有するオーソ硅酸鐵、及び 1,500°C の熔融溫度を有するメタ硅酸鐵等を示す。

カイル及ダンマン⁽¹⁾兩氏は窒素氣圈中に於て白金坩堝で FeO 及 SiO₂ の適當なる混合物を熔融し熱分析法に據り FeO-SiO₂ 系の SiO₂ 含有量 45% 以下の部分のみを研究し第3圖に示す平衡圖を發表せり。第1共晶は 4% SiO₂ を含み 1,075°C の共晶溫度を有し、オーソ硅酸鐵は 1,503°C の熔融溫度を示す。第2共晶は約 40% SiO₂ を含み共晶溫度 1,115°C なり。

グレイグ⁽²⁾氏は SiO₂ 含有量 50% 以上の高硅酸の範圍のものにつきて高溫度に於ける熔融物の不混和性 (Immiscibility) を研究し、第4圖に示す平衡圖を發表せり。氏の研究に依り、SiO₂ 含有量多き熔

第4圖 FeO-SiO₂ 平衡圖 (グレイグ氏)



融物 A と、FeO 含有量多き熔融物 B と、の2種の不混和性の熔融物が存在することを確認たり。研究に使用せし試料は硅石及これと蓆酸鐵とを高溫度に加熱して作り。不混和性を決定するには、試料を 1,700°C に於て加熱熔融し、水中に投じて急冷し、顯微鏡下に其組織を研究する方法を用ひた。

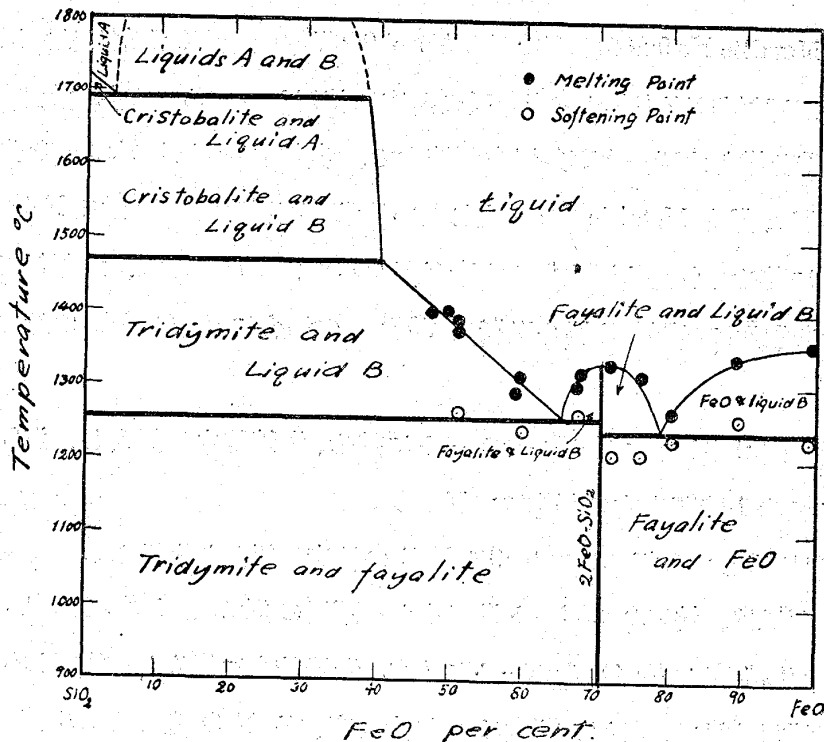
ハーチャー及フイツテラー⁽³⁾兩氏は硅酸鐵、鑛滓を窒素氣圈中に於て熔融し其軟化及び熔融溫度をバーゲス氏マイクロパイロメーター (Burgess' Micropyrometer) を用ひ測定せり。

(1) Keil und Dammann; Stahl u. Eisen, 45 (1925), 890.
 (2) Greig; American Journ. Sci., 13 (1927), 133.
 (3) Herty and Fitterer; Ind. & Eng. Chem., 21 (1929), 51

研究に使用せる硅酸鐵試料は、硅石と二酸化鐵(Fe_2O_3)との適當な混合物を黒鉛坩堝に入れて抵抗電氣爐、又は高周波誘導電氣爐で約 $1,600^{\circ}C$ の高温度で熔融して作られ出來た試料は次に注意深く一々分析された。二酸化鐵が一酸化鐵に還元されしは、坩堝を形成せる黒鉛及び燃燒により一部生ずべき一酸化炭素瓦斯が作用せしものである。兩氏は研究の結果第5圖に示す $FeO-SiO_2$ 系平衡圖を作れ

第5圖 $FeO-SiO_2$ 平衡圖

(ハーチー及フィツテラー兩氏)



り。第1共晶は 21.3% SiO_2 を含み $1,235^{\circ}C$ の共晶温度を有し、オーソ硅酸鐵は約 $1,335^{\circ}C$ の熔融温度を有す。第2共晶は約34.5% SiO_2 を含み共晶温度 $1,255^{\circ}C$ なり。此平衡圖に於ける SiO_2 含有量約55%以上の高硅酸の部分は全くグレーグ氏の研究の結果を借用せしものなり。余は曩に「粉鐵鑛の還元燒結」⁽¹⁾と題し研究の結果を發表せり。其中に SiO_2 約14%を含める鞍山磁選精鑛は還元性氣圈の下に於ては約 $1,150^{\circ}C$ に於て先づ熔融状態となることを見出せり。

此熔融温度は $FeO-SiO_2$ 系平衡圖中の一酸化鐵とオーソ硅酸鐵との共晶、即ち前掲の第1共晶の共晶温度に相當すべきものと思ひ、前掲の各研究者の發表せる平衡圖を調査せしに、各共晶温度に著しき相違あるも、

ホワイトレー及ハリモンド.....24.5% SiO_2 , $1,240^{\circ}C$	カイル及ダンマン.....4.0% SiO_2 , $1,075^{\circ}C$
エツケルマン.....27.4% SiO_2 , $1,040^{\circ}C$	ハーチー及フィツテラー.....21.3% SiO_2 , $1,235^{\circ}C$

約 $1,240^{\circ}C$ 及 $1,050^{\circ}C$ の2種にして、余の實驗の結果豫想せるものと大なる相違を認めたり。故に余は、この共晶温度の相違を確めんと欲し、45.5% SiO_2 、即ちメタ硅酸鐵に相當する硅酸含有量以下の低硅酸の部分に對する $FeO-SiO_2$ 系の研究を行はんと決意せり。

一酸化鐵の精製

舊來用ひられし一酸化鐵を造る普通の方法は、蓆酸鐵を密閉器中に於て高温度に加熱分解する方法なりき。斯くして出來た成生物は勿論相當多量の FeO を含有せるが、尙此外に、金屬鐵、四三酸化

(1) Gaichi Yamada; Tr. World Eng. Congr. Tokyo, 1929, No. 436.

同 ; 日本鐵鋼協會誌 12 (大正 15 年) 5, 431-452.

同 ; 水曜會誌 4 (大正 14 年) 10, 1409-1424. 5 (大正 15 年) 2, 134-144.

鐵(マグネタイト)及普通には炭化物の形にて炭素等を含有す。是等夾雜物の含有量は加熱分解及その後の冷却等の條件の差異により著しく異なる。

カイル及ダンマン兩氏の FeO-SiO₂ 系の研究には獨逸カールバウム社製の一酸化鐵(蓚酸鐵より精製)を使用せしことを明記せり。余も亦カールバウム社に“Eisenoxydul aus Oxalat”を特に注文して歐洲より取寄せ之を分析せるに、Total Fe 71.94%、Metallic Fe 0.26%、Ferrous Fe 27.53%、Ferric Fe 44.15%、C 1.2%、を示せり。

即ち Fe₃O₄ 91.52%、FeO 6.69%、Metallic Fe 0.26%、C 1.2%、Total 99.67% となり、大部分は四三酸化鐵に酸化せることを示せり。かかる試料は到底 FeO-SiO₂ 系の研究に使用し得ざることを勿論なり。

ヴェーラー及ギユンテル⁽¹⁾兩氏は二酸化鐵を水素-水蒸氣混合氣流中で、其混合瓦斯が Fe₂O₃ を先づ Fe₃O₄ に、次には之を FeO に還元し、然も Metallic Fe を生じない適當の高温度で還元して FeO を精製せり。兩氏は 74.1°C~77.5°C に熱せられたる温水中を水素瓦斯をバツプリングして、水蒸氣で飽和せられたる水素を使用せり。即ち還元に必要な混合瓦斯は 700°C の場合に H₂O:H₂ の比は 0.58、800°C の場合は 0.71 なり。

還元を使用せる Fe₂O₃ 試料の重量は 0.1 瓦にして、これをボートに乗せ、燃焼管中に挿入し、還元混合瓦斯は燃焼管の斷面積 1 cm² につき 1 時間 1 立の割合にて通ぜり。

かくして 12 時間還元せる後試料を取出して分析せるに 99.9% FeO の純度を得たりと言ふ。

グレブラー及オーバーホツファー⁽²⁾兩氏は、曩にヒルパート及バイヤー⁽³⁾兩氏の試みたる方法、即ち CO-CO₂ 瓦斯に依る還元法を採用せり。1 瓦の Fe₂O₃ をボートに入れ、燃焼管中に挿入し、約 800°C に於て CO 66%、CO₂ 34% の混合瓦斯を通じて還元し 99.3% の純度を有する FeO を得た。6 瓦の Fe₂O₃ を装入し 10 時間の還元を行へる場合には成生物の最高品位は 95% FeO にして、不純物としては少量の金屬鐵、及四三酸化鐵を含有せり。兩氏の研究せる結果によれば些少なる温度の變化が還元成績に致命的の悪影響を及ぼすが故に、還元さるべき試料は必ず一定温度に保たれなければならぬと結論せり。

ワイコフ及クリツテンデン⁽⁴⁾兩氏は先づアームコ鐵棒を酸素中で燃焼せしめ、出來た熔融せる酸化鐵を坩堝の底から他の容器中に滴下せしむ。斯くして出來た酸化鐵は主として Fe₃O₄ より成り、少量の FeO、及金屬鐵を含む。これを次の FeO の精製の原料として使用する。此原料を細く碎き、更に或量のアームコ鐵と混合し、2 本の鐵製の水冷電極を有する抵抗電氣爐に於て適當なる瓦斯氣圈中で加熱熔融する、
$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} \rightleftharpoons 4 \text{FeO}$$
 なる可逆反應に依り熔融せる FeO を生ず。

成生物は尙餘分の金屬鐵を含むが故に、之を再び細く碎き磁力選別を行ひ非磁性の部分を探集すれ

(1) Wöhler und Günther; Ztschr. Elektrochem., 29 (1923), 276-285.

(2) Groebler und Oberhoffer; Stahle u. Eisen, 47 (1927), 1984-1988.

(3) Hilpert and Beye; Ber. Deut. Chem. Gesell., 44 (1911), 1608-1619.

(4) Wyckoff and Crittenden; Jour. Am. Chem. Soc., 47 (1925), 2876-2882.

ば、略々純粹なる FeO を得らる。この成生物をシムス法⁽¹⁾に依り分析せる結果は、Metallic Fe 0.54% ferrous Fe 65.84%、ferric Fe 9.80%、Total Fe 76.18% なり。更に之れを酸化物に換算すれば、Metallic Fe 0.54%、FeO 78.40%、Fe₃O₄ 20.52%、Total 99.26% となる。

トリットン及ハンソン⁽²⁾兩氏が略々之れに似たる方法を使用せり。兩氏は熔融せる金屬鐵が、熔融せる酸化鐵を FeO に還元すると云ふ考の下に電解鐵を Fe₂O₃ と共に高周波誘導電氣爐に依り、マグネシア坩堝中で熔融し、熔融せる金屬鐵中への FeO の溶解度を決定する爲めに實驗を行へり。

成生物は金屬鐵の層と、酸化鐵層とに分れ前者は主として金屬鐵より成り、これに 0.21% O₂ を含めり。多分これは FeO の形にて存在するものならん。酸化鐵層の分析結果は Metallic Fe 0.99%、Total FeO 80.6%、(Ferrous Fe を直に FeO として換算) Fe₂O₃ 14.0%、SiO₂ 0.4%、MgO 3.0% なり、換算すれば Metallic Fe 1.03%、FeO 77.1%、Fe₃O₄ 21.05%、Total 99.18% なり。

余は以上の諸法の内、グレブラー及オーバーホッフ⁽³⁾兩氏の用ひし CO-CO₂ 還元法を採用せり。即ち純 Fe₂O₃ を CO-CO₂ 混合瓦斯に依り約 800~1,000°C の溫度にて還元を行へり。

還元溫度と混合瓦斯の成分との關係に就きては曩に松原教授⁽³⁾が研究發表せる Fe-O₂-C、平衡圖中の Fe-FeO 曲線に依り定めたり。斯くして得た還元成生物は化學分析の結果 88-94% FeO (Ferrous Fe を全部 FeO として換算す) を含む。其詳細は次章に記載せり。

余が還元して得たる成生物は、一時に 3-25 瓦の如き多量の試料を装入して還元せるが故に、混合瓦斯の純度、及還元溫度の不變等につきては充分留意せるにも拘らず、グレブラー及オーバーホッフ兩氏の得たる FeO の純度より遙に劣りしは遺憾とする所なり。然れども余の FeO-SiO₂ 系の研究には約 45 回以上の冷却曲線を探り全量約 300 瓦の還元成生物、即ち FeO を使用せるが故に是亦止むを得ざりしなり。即ち純粹なる FeO-SiO₂ 系に相當せず、之に少量の Fe₃O₄ の存在する場合なるも幸にして Fe₃O₄ は直接 SiO₂ に反應せず、然も余の研究目的とする所は粉鐵鑛の還元燒結の研究に於て得たる結果を確むるにあるが故に多少の Fe₃O₄ の存在による變化は特に之れを意とするに足らざるなり。

1. 實驗に使用せる材料 一酸化鐵の精製に使用せる原料としては化學試藥として市販のカールバウム社製酸化鐵即ち二酸化鐵(Fe₂O₃)を使用せり。

是を次の 3 種に篩別して分析せるに右の第 1 表の如し。

第 1 表 市販酸化鐵分析表

種 類	Total Fe%	Fe ₂ O ₃ %
酸化鐵、カールバウム	69.86	99.86
同、篩別せるもの、+100 目篩	69.99	100.19
同、同、100-150 "	69.86	99.88
同、同、-150 "	69.92	99.97
酸化鐵(分析用)、カールバウム	69.94	99.99

還元用混合瓦斯として使用せる炭酸瓦斯

(1) Sims and Larsen; Ind. & Eng. Chem., 17 (1925), 86-88.

(2) Tritton and Hanson, Iron & St. Inst., 110 (1924), 85-143.

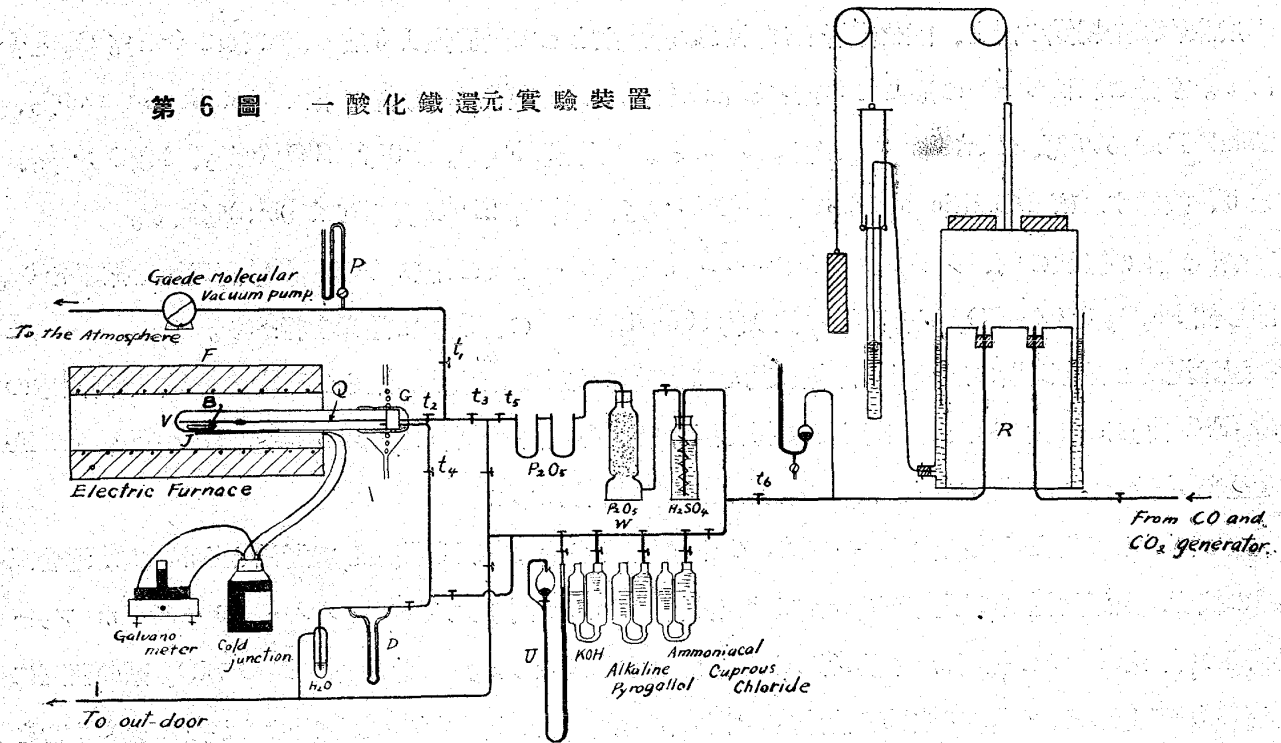
(3) Prof. A. Matsubara; Tr. Am. Inst. Min. Eng., 67 (1922), 3-55.

は炭酸カルシウムに稀硫酸を作用せしめて作り、これを濃硫酸及五酸化磷中を通じて乾燥せり。

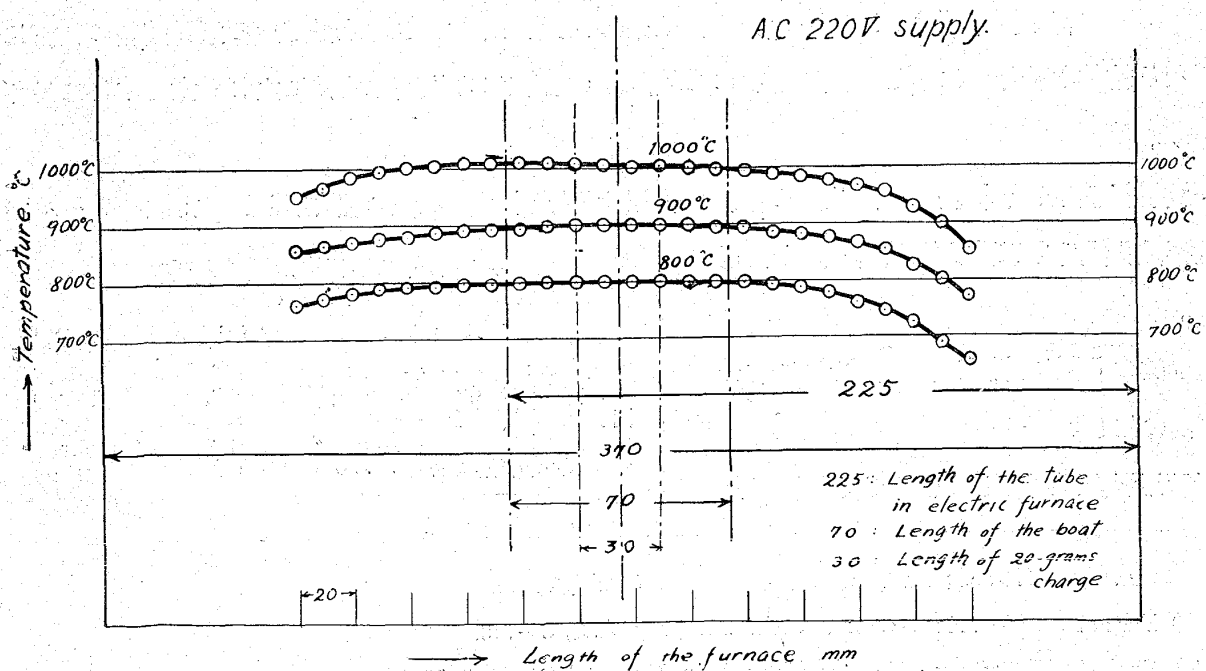
一酸化炭素瓦斯は蟻酸に濃硫酸を作用せしめて作り、發生瓦斯中に含める不純物は先づ苛性加里の濃溶液、ピロガロールを溶解せる苛性加里溶液、濃硫酸等を滿せる瓦斯洗滌瓶を順次に通し、最後に五酸化磷を通して乾燥せり。

2. 實驗裝置 一酸化鐵の精製に使用せる實驗裝置の概要を第6圖に示せり。圖に於てVは内徑2.8

第6圖 一酸化鐵還元實驗裝置



第7圖 還元用電氣爐加熱溫度分布圖



cm、長さ 35cm を有し、其一端を封じ、内外兩方に釉藥を施せる磁製管を示す。其の中に秤量せる Fe_2O_3 の一定量を入れたる小さき磁製ポートを挿入す。これをニクロム線を巻きたる電氣爐 F にて適當なる還元溫度に加熱する。この電氣爐の内部各所に於ける加熱溫度の分布状態は第 7 圖に示す。即ち電氣爐の約中央部に於ける 7 cm (ポートの長さ) の範圍は溫度の變化僅に $\pm 5^\circ\text{C}$ なり。更に 3cm (ポートを使用せず直接磁製管中に試料を装入還元する場合の長さ) の範圍に於ては一層溫度の變化少し。磁製管の一端にはゴム栓を施し、更にその上を、シーリング合劑 (樹脂 3 と黄蠟 2 の割合に混合熔融せり) を以て封ぜり。此部分は實驗中相當高溫度に熱せらるゝが故に、その上に小布を巻き靜かに注水して冷却せり。

磁製管の外側約中央部には、白金ロヂウムサーモカップルの接合點 J を磁製管に結び付け、サーモカップルの他端は北辰社製ガルバノメーター及びレコーディング、パイロメーターと並列に連結せらる。

斯くして實驗中還元溫度の變化の無い様に觀測する。勿論サーモエレメント及ガルバノメーターは豫め純粹なる諸種の金屬を使用し、標準化されて居る。

磁製管は硝子管及肉厚ゴム管を通してゲーデ・モレキュラー真空唧筒と連絡され、その中間にコック t_1 及水銀壓力計 P を置く。

還元を用ひられる混合瓦斯の成分たる CO 及 CO_2 は先づ夫々適當なる瓦斯發生装置で造られその適量が瓦斯槽 R に送入混合せらる。かくして約 1 晝夜の間瓦斯槽に貯藏された混合瓦斯は、先づ瓦斯分析装置 W により分析し、其成分を明にせる後、細き石英管 Q を通して磁製管中に送り、酸化鐵試料を還元す。還元後の廢瓦斯は磁製管の他の一つの細管、コック t_4 及ピット管瓦斯容量計 D 等を通して大氣中に逃す。

磁製管を通る混合瓦斯の量は常にピット管瓦斯容量計 D によりて測定せらる。

磁製管に入る混合瓦斯及これより出づる廢瓦斯は或一定時間毎に瓦斯分析装置 W によりて分析せらる。

3. 還元操作 還元試料たる酸化鐵の或量を正確に秤量して、之を磁製ポートに入れ、このポートを磁製管中に挿入し、管の一端はゴム栓で閉ぢ、更にその周圍を熔融せるシーリング合劑を以て完全に密封す。勿論此際完全に密封し得たるや否や試験す。次に t_1 t_2 のコックを開き、 t_3 t_4 のコックを閉ぢ真空唧筒を運轉して、磁製管内を、能ふ限り真空に、即ち約 5mm の真空にす。然る後 t_1 t_2 のコックを閉ぢ、ニクロム線電氣爐に電流を通じて徐々に溫度を上げ、約 1~1.5 時間にして適當なる還元溫度 ($800\sim 1,000^\circ\text{C}$) に達せしむ。

加熱中に幾分か瓦斯を發生し、真空度を低下せしむる場合には其都度真空唧筒を運轉し充分真空を保つ。適當なる還元溫度に達したる後、 t_6 t_5 t_3 及 t_2 の各コックを順次に開き磁製管に瓦斯を送り、次で t_4 のコックを靜に開きて廢瓦斯を大氣中に逃す。一定時間に或一定量の混合瓦斯、即ち毎時 1 立

の瓦斯が磁製管中を流通する如く t_4 のコックに依り調節す。

前掲の如く良好なる還元成績を得るには、全還元操作中常に還元温度を一定に保つ必要あり、この目的のため、加熱用電気爐に供給する電源としては、當教室に設けられたる蓄電池(10時間レートに於て218アムペア時の容量を有し、220、110、及75ボルトの3種の電壓にて使用し得)を専用し且つ磁製管の外徑3.2cmなるに、電気爐は内徑6cm、長さ37cmの比較的内容の大なるものを使用し、加之還元温度は操作中、常にレコーディング、パイロメーターにより記録せしめ、還元温度の變化無からしめんと注意せり。

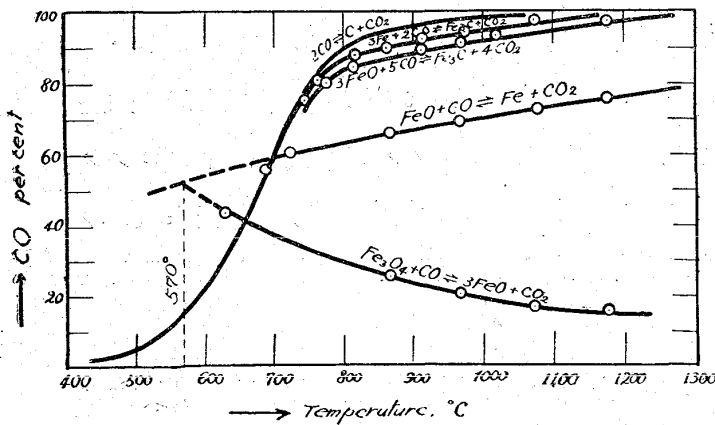
還元の進行程度を知る爲に、操作中30分毎に廢瓦斯を磁製管排出孔の部分より直接ユーデオメーター U 、中に吸引し瓦斯分析装置 W に依り、瓦斯中の CO_2 量を分析せり。(時々必要に應じ O_2 及 CO 量をも分析し照査す)。

瓦斯分析して得たる結果を圖表とすれば、第11圖に示すが如く還元進行の状態を良く觀測するを得。其詳細は次の還元試験成績の項に於て説明せん。

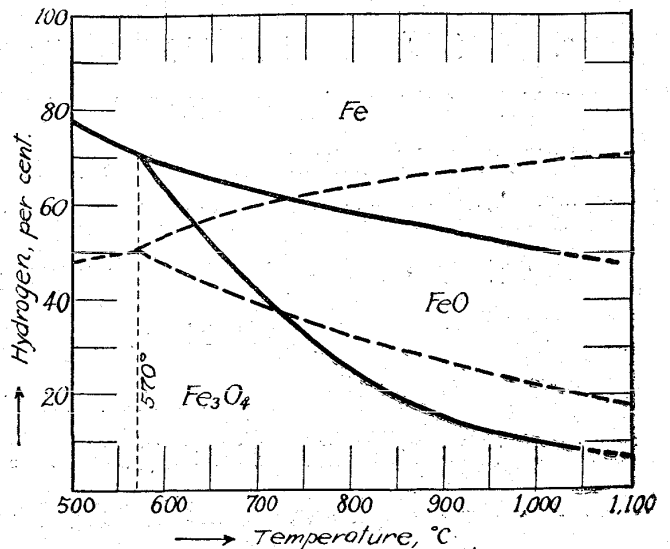
扱て相當長時間還元を續け充分還元を完了せる後、瓦斯の流通を止め直ちに磁製管中を真空にす。真空唧筒を動かし真空に保ちつゝ、加熱電流を斷ち電気爐を徐々に冷却せしむ。600°C迄冷却する間は電気爐中にて徐々に緩冷し、600°C迄冷却するに及び磁製管を電気爐中より急に取り出して室温迄急冷する必要あり。その理由は FeO は常溫及び比較的低温度に於ては准安定 (Metastable) の状態にありて、 $4FeO = Fe_3O_4 + Fe$ なる反應により Fe_3O_4 及 Fe に分解せんとする傾向あるが爲にして、570°C 以上の高温度に於てのみ安定なるものなればなり。即ち臨界點を $570^\circ C$ に有するを以て、臨

(1) O. C. Ralston; "Iron Oxide Reduction Equilibria." Bull. 296, U. S. Bureau of Mines, 1929, pp. 96. (抜萃); H_2 及 CO 瓦斯を還元劑とする酸化鐵の還元平衡圖第8及9圖に於て、何れも FeO は臨界點 $570^\circ C$ 以上の高温度に於てのみ成生せられ臨界點以下の温度に於ては FeO は准安定にして Fe_3O_4 及 Fe に分解す。従つてこの温度(臨界點以下)に於ては Fe_3O_4 は FeO なる中間の酸化物に還元さるゝことなく Fe_3O_4 より直接に Fe に還元せらる。

第8圖 $Fe-O_2-C$ 平衡圖 (松原氏)



第9圖 $Fe-O_2-H_2$ 平衡圖 (イーストマン氏)
點線圖は $Fe-O_2-C$ 平衡圖を示す



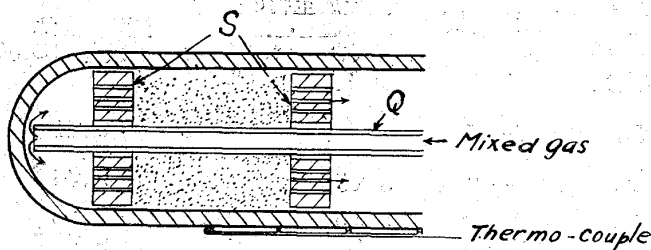
界點附近は成可く急冷し、早く室温迄冷却するを可とす。

常溫に迄充分冷却せられたる後、磁製管よりポートを取出し、成生物の量を秤量し、次に之を分析す。斯くて、還元による重量の減少と、分析に依り得たる FeO の量より換算せる原試料 Fe₂O₃ の重量の減少とを照査する事を得。

前述の如き方法に依り、還元操作を約 34 回繰返し行ひしに、酸化鐵の試料を尙増量するも還元成績に大なる影響なき事を確め得たるが故に次に 1 回に約 20—25 瓦の試料を還元し得る適當なる装置を考案せり。

第 10 圖は之を示すものにして、磁製管の中央に石英管を通し、この石英管を通る 2 枚の多數の毛

第 10 圖 20 瓦の試料を装入せる磁製管断面圖

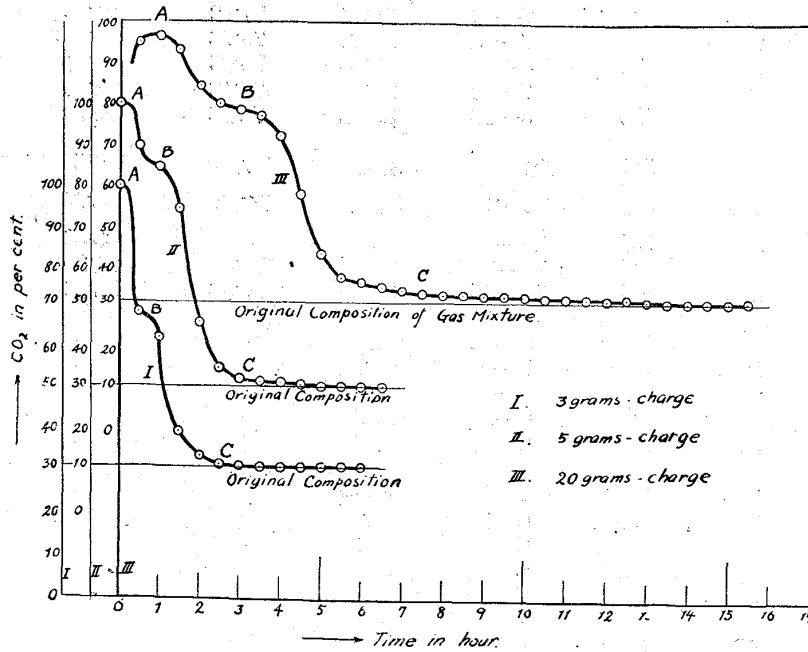


細管を有する素焼磁製板 S, を磁製管中に嵌め。この 2 枚の素焼磁製板の間に、豫め 150 目篩以下の細粉を篩別して除ける、酸化鐵試料を満し、石英管 Q を通して還元瓦斯を送り、一時に多量の FeO を還元する事に成功せり。

4. 還元試験成績 還元時間の経過と廢瓦斯

の成分との關係は第 11 圖に其代表的の一例を圖表として示す。圖に於て I, II, 及 III の曲線は夫々原試料の装入量、3 瓦、5 瓦、及 20 瓦の場合に相當し、装入量多き程所要還元時間の長きことを示せ

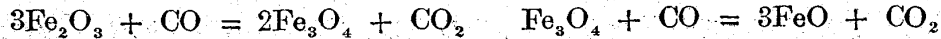
第 11 圖 還元時間と廢瓦斯の成分關係圖



り。何れの曲線に於ても、初期の廢瓦斯は約 100% CO₂ を含む、この部分を A にて示す。次に急に CO₂ 含有量を減じ B 點に於て稍水平に近き曲線部あり。即ち廢瓦斯の成分に變化なき停止點あるを示す。次に再び急に CO₂ 量を減じ C 點以後は水平に近き曲線にて漸近線的 (Asymptotic) に次第に原混合瓦斯の成分に近づく事を示せり。A, B, 及 C に於ては夫々試料中に、Fe₂O₃ Fe₃O₄ 及 FeO が主として多量に存在する

ことを示し、A, B, に次いで来る曲線の急激なる降下は次に示す可逆反應が進行し、夫々 Fe₃O₄ 及 FeO の獨立せる固相が現はれたるために、(從來還元せられたる少量のものは固溶態の形にて存在せるものと思ふ) 急に化學平衡が破れ、これと接觸せる瓦斯相の成分に大なる變化を與へたる事を示

す。



即ち C 點に於ては最早試料の大部分は FeO に還元され居るも尙相當量の Fe_3O_4 を含めり。

FeO 中に残留せる最後の少量なる Fe_3O_4 は固溶體の形にて存在するが故にその完全なる除去は極めて困難なり。従つて還元が C 點に到達せる以後尙 4 時間乃至 10 時間も還元を繼續せり。普通還元
(1)
に要する時間は試料の装入量 3—5 瓦の場合に約 5—8.5 時間、装入量 20—25 瓦の場合に 10—18 時間を要せり。

斯くして全回数 53 回に及び還元操作を行へり。其還元試験成績を第 2 表に示す。

第 2 表 還元試験成績表

還元 番號	試料 重量 (瓦)	還元瓦斯の成分		還元 温度 (°C)	所要 瓦斯量 (立)	還元時間 (時—分)	還元成生物の分析		FeO (%) 還元減量よ り換算せる もの
		CO ₂ (%)	CO (%) (O ₂ %)				FeO (%)	total Fe (%)	
1	5.0000	38.6	{61.4 (0.7)	800	7.5	7—45	—	—	92.41
2	3.0000	33.5	{63.8 (0.4)	920	6.0	6—0	88.05	79.77	92.45
3	3.0000	32.5	67.1	950	5.5	5—30	87.35	79.23	71.98
4	3.0000	32.4	67.6	950	6.0	6—0	85.27	78.96	90.45
5	3.0000	32.2	67.8	950	7.5	7—30	88.29	79.50	93.29
6	3.0489	31.2	68.8	1000	5.0	5—0	89.87	76.89	92.00
7	5.0193	30.8	69.2	1000	5.0	5—0	89.23	76.49	92.20
8	5.0205	32.0	68.0	950	6.5	6—30	88.90	76.77	91.50
9	5.0113	30.8	69.2	980	6.0	6—0	90.20	76.61	—
10	5.0300	35.4	64.6	850	5.5	5—30	88.31	77.12	93.40
11	5.0042	36.4	63.6	830	7.0	7—0	86.56	77.12	91.10
12	5.0037	32.4	67.6	950	6.0	6—0	89.63	78.78	92.00
13	5.0000	34.4	65.6	900	4.5	4—30	88.04	75.95	91.80
14	5.0017	33.6	66.4	900	7.5	7—30	89.65	76.12	91.60
15	5.0000	32.3	67.7	930	5.5	5—30	86.32	76.28	90.90
16	5.0000	35.5	64.5	900	8.5	12—0	87.40	76.20	100.56
17	5.0000	34.9	{65.1 (2.3)	900	8.5	13—30	86.37	75.90	90.30
18	3.0000	35.0	62.7	850	8.5	10—0	83.67	75.08	80.50
19	3.0000	35.4	64.6	820	8.5	10—30	90.78	75.62	91.30
20	3.0000	32.1	67.3	950	8.5	14—45	90.30	76.08	92.20
21	3.0017	32.0	68.0	970	8.0	8—0	87.94	—	—
22	3.0328	33.1	66.9	900	7.0	7—0	93.74	—	—
23	3.0272	31.8	68.2	960	8.0	8—0	89.47	—	—
24	5.0090	35.1	64.9	860	6.5	6—30	90.56	—	—
25	5.0024	34.3	65.7	900	8.0	8—0	89.29	—	—
26	5.0004	34.6	65.4	880	7.0	7—0	失敗	—	—
27	5.0016	31.0	69.0	970	6.5	6—30	90.17	—	—
28	3.0028	32.0	68.0	950	6.0	6—0	91.35	—	—
29	3.0022	32.1	67.9	950	6.5	6—30	91.76	—	—
30	2.9999	33.2	66.8	960	7.0	7—0	89.36	—	—
31	3.0007	31.6	68.4	980	6.0	6—0	88.35	—	—
32	3.0012	34.1	65.9	900	7.0	7—0	88.62	—	—
33	4.0011	33.2	66.8	940	6.5	6—30	89.38	—	—
34	20.0000	35.8	64.2	900	14.0	14—0	88.62	—	—
35	20.0000	35.2	64.8	870	15.75	15—45	86.99	—	—

(1) O. C. Ralston; Bull. 296, U. S. Bureau of Mines, 1929, 83-93.

還元 番號	試料 重量 (g)	還元瓦斯の成分		還元 温度 (°C)	所要 瓦斯量 (立)	還元時間 時—分	還元生成物の分析		FeO(%) 還元減量より 換算せるもの
		CO ₂ (%)	CO(%) O ₂ (%)				FeO (%)	total Fe (%)	
36	20'00	31.8	68.2	970	12.75	12-45	89.12	—	—
37	25'00	31.3	68.7	980	17.50	17-30	87.89	—	—
38	20'00	33.0	67.0	950	9.50	9-30	89.89	—	—
39	20'00	32.2	67.8	950	12.00	11-40	87.64	—	—
40	20'00	31.0	69.0	970	18.00	18-0	90.54	—	—
41	20'00	30.0	70.0	1,050	15.0	14-30	90.65	—	—
42	20'00	31.4	68.6	975	14.0	13-05	90.27	—	—
43	20'00	33.4	66.6	900	12.0	11-15	90.68	—	—
44	20'00	33.4	66.6	1,000	15.0	15-0	91.02	—	—
45	20'00	33.4	66.6	900	16.0	16-0	90.73	—	—
46	20'00	32.3	67.7	950	15.0	14-20	91.88	—	—
47	20'00	33.4	66.6	900	14.0	13-10	91.68	76.59	—
48	20'00	29.0	71.0	1,050	16.0	15-20	92.94	—	—
51	22'00	35.4	64.6	850	14.0	13-30	92.26	76.61	—
52	23'00	32.0	68.0	950	13.0	12-40	92.65	76.72	—
53	23'00	32.0	68.0	950	17.0	15-10	92.18	76.87	—

以上第2表に示せる FeO% は化學分析により得たる ferrous Fe の量を假りに全部 FeO% として換算し表示せるものなり。その結果に依れば還元成生物は約 88—92% FeO を含み、其他に少量の Metallic Fe 及 ferric Fe を含めり。還元減量より換算せる FeO の量は、常に化學分析により得たる FeO 量より、2—5.5% 多し。その原因の大部分は試料の飛散損失によるものならんも、他の一部は過還元による金屬鐵の成生

に起因するものならん。

第3表 還元成生物分析表

還元成生物中の金屬鐵、一酸化鐵、四三酸化鐵の量を更に詳細に分析及計算せる結果を第3表に示す。

還元 番號	ferrous Fe の 量より近似的 に計算せる FeO. %	完 全 分 析 ⁽¹⁾				
		Total Fe, %	Metallic Fe, %	FeO. %	Fe ₃ O ₄ %	Total, %
51	92.26	76.61	0.31	88.70	10.11	99.12
52	92.65	76.72	0.31	89.03	9.89	99.23
53	92.18	76.87	0.57	88.10	10.77	99.44

熱分析及顯微鏡的研究

1. 實驗に使用せる材料 實驗に使用せる一酸化鐵は前章に記載せる二酸化鐵の還元精製によりて造られたるものにして其平均成分は、Metallic Fe 0.3~0.5%、FeO 84-88.7%、Fe₃O₄ 9.9-16.0% なり。

無水硅酸は市販の純化學試藥メルク社製 “silicic acid precipitated” 及カールバウム社製 “silicic acid anhydride” にして是等

第4表 “硅酸”(市販化學試藥)分析表

種 類	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ %	灼熱減量 %
Silicic acid ppt. (Merke)	78.09	2.89	19.13
Silicic acid anhydride (Kahlbaum)	96.45	2.74	3.72

は尙水分を含むが故に白金坩堝にて灼熱し充分に水分を除きて使用せり。今其原化學試

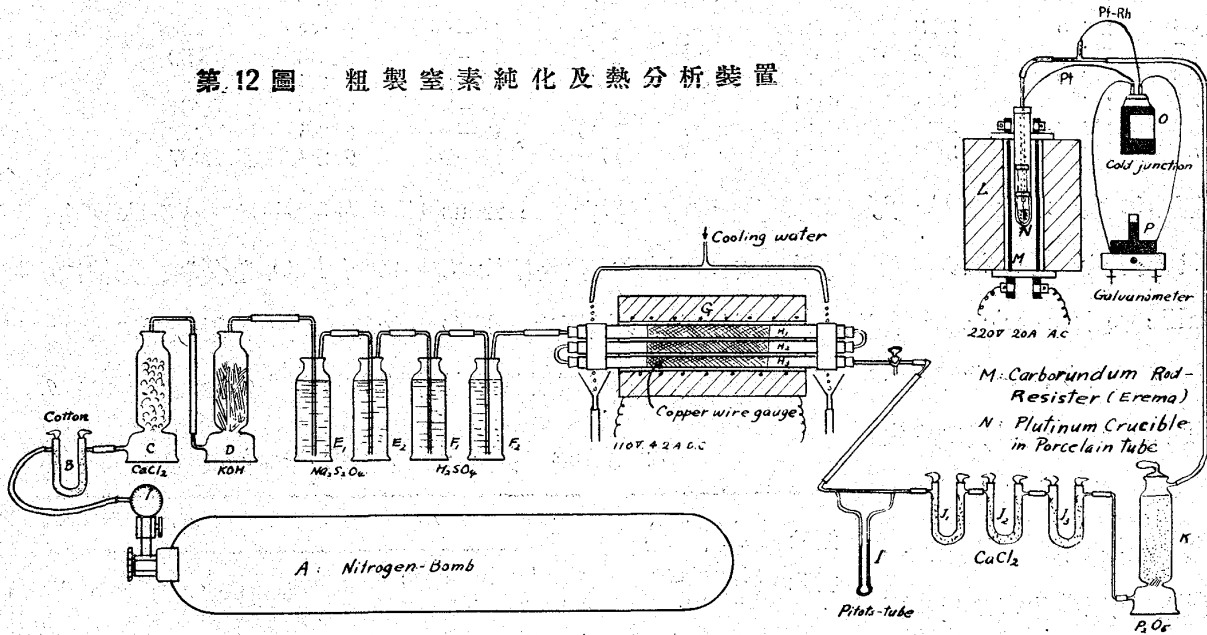
藥の化學分析成分を示せば第4表の如し。

(1) Metallic Fe, ferrous Fe, 及 ferric Fe の共存する場合の Metallic Fe の分析法には前掲の Sims & Larsen 氏の推賞せる CuSO₄ 一法(前掲)及 HgCl₂ 一法の二法が普通使用せらる。實驗の結果前者は多少高い値を出す傾向あるが故に後者を採用せり。
Groeblor und Oberhoffer; Stahl u Eisen, 47-(1927.) 1984-8.
Ivar Bohmi Chem. Abstr., 21(1927), 1424.

純窒素瓦斯は空氣を先づ液化し、液に分別蒸餾に依りて製造せる粗製窒素、所謂ポンプ窒素を用ひ、その中に含まるゝ不純物を除去し精製せるものを使用せり。不純物の除去方法⁽¹⁾としては、鹽化カルシウム、苛性加里、アルカリハイドロサルファイト水溶液、濃硫酸等を滿せる瓦斯洗滌瓶を順次に通し、次に銅金網ロールを詰めたる灼熱燃焼管を通し、最後に再び鹽化カルシウム及五酸化磷にて乾燥す、其装置につきては次に詳述すべし。

2. 實驗装置及操作 FeO-SiO_2 系の熱分析に使用せる實驗装置を圖式的に第12圖に示す。

第12圖 粗製窒素純化及熱分析裝置



ポンプ A より粗製窒素は先づ、コットン、フィルター B, 鹽化カルシウム瓶 C, 及苛性加里瓶 D, を順次に通りて、含有せる微塵、水分及微量の CO_2 が除去せらる。粗製窒素中に尙残留する酸素は次の如き方法により除去さる。即ち一は濕式法にして鹽基性ハイドロサルファイト曹達水溶液 E_1 E_2 にて吸収せられ、他は乾式法にして、銅金網ロールを詰め電氣爐にて約 800°C に灼熱せる燃焼管 H_1 , H_2 , H_3 , を順次に通りて、灼熱せる銅金網を酸化する事に依りて除去せらる。更に其途中に於て濃硫酸 F_1 F_2 により、最後に鹽化カルシウム管 J_1 , J_2 , J_3 , 及五酸化磷 K, によりて完全に水分を除去す。斯くして不純物を除き、且完全に乾燥せる、純粹なる窒素は微量のアルゴン其他の稀瓦斯類の外には全く不純物を含む事なし。

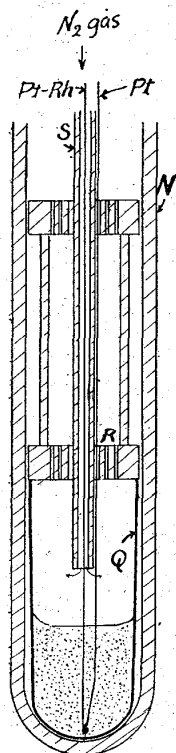
この純窒素瓦斯は、ピットチューブ I にてその容量を秤られ、毎時約 1.5 立の割合にて熱分析の行はるゝ白金製タンマン坩堝中に装入せらる。

適當なる量の FeO 及 SiO_2 を秤量混合せる約 5—7 瓦の試料を白金製タンマン坩堝(上端に於ける直径 2.1cm、下端に至るに従ひ次第に細くテーパセられ、底は半球形をなし、深さ 5cm) に装入し、更にこの白金坩堝を、下端を封ぜる耐火磁製管に挿入す。

(1) Moser; "Die Reindarstellung von Gasen" 1920, 78-81

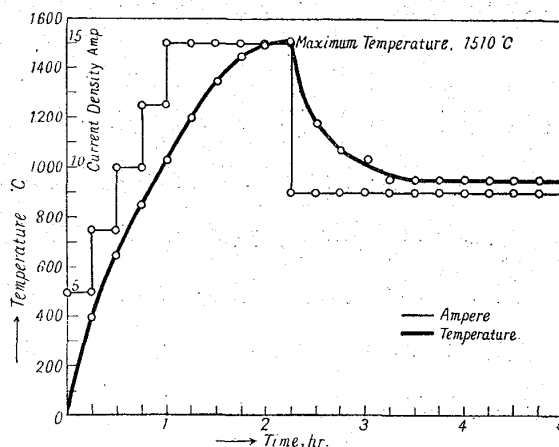
熱分析に是非必要なる、白金、ロヂウム、サーモカップルの接合點が、装入せる試料の下部に達する様白金坩堝の中心に垂直に懸垂せしめ、サーモカップルの一方に嵌めたる磁製絶縁管 *S* を同時に純窒素瓦斯の導入管として使用する状は第 13 圖に示せる断面圖に見るが如し。

第 13 圖
熱分析試料を
装入せる白金
坩堝及磁製管
断面圖



試料を装入せる白金坩堝、及サーモカップル等を挿入せる耐火磁製管 *N*、を第 12 圖右上部に示す如く更に、カーボランダム棒抵抗電氣爐 *L*、に挿入す。この電氣爐は 4 本のカーボランダム抵抗棒 *M*、(市販名エレマ、棒の直徑約 0.9 cm、長さ 35.5 cm を有し、兩端は太き電極を形れり) を有し、其 2 本宛を直列に連結し、220 ボルト、15 アンペアの電流を供給し、約 2 時間にして電氣爐の内部を最高 1,550°C に加熱する事容易なり。最高 1,550°C の如き高温度に加熱されたる電氣爐は、電流を全部遮斷して冷却する時は冷却速度餘りに急速にして、冷却曲線中に、小さき變態點を見出す事困難なるが故に冷却に際し適度の電流を残し、冷却速度を調節する必要

第 14 圖 熱分析用電氣爐加熱及冷却に際する電流及温度關係圖



あり。本研究に於ては 1,000°C 以上の高温度に於ける變態點を求むるを目的とするが故に冷却に際し普通約 9 アンペア内外の電流を残し第 14 圖に示すが如き冷却速度を保たしめたり。

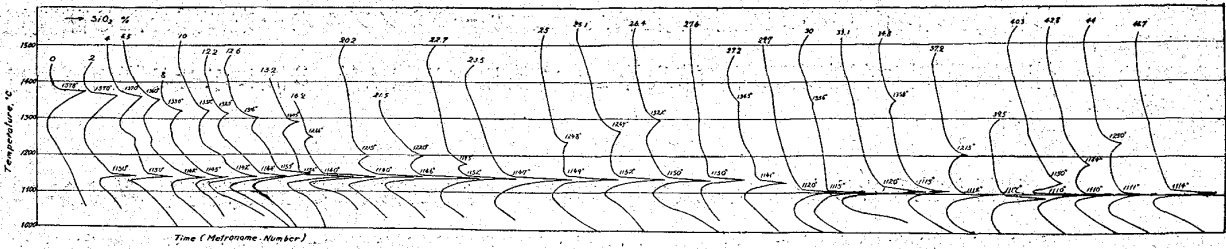
以上の如く装置全部が完成すれば始めて試料を装入し、サーモカップルを入れ、先づ絶縁管 *S*、を通して純窒素瓦斯を白金坩堝内に送り、約 30 分乃至 1 時間にして内部の空気を充分置換するを待ちて後、電氣爐に電流を通じ徐々に温度を上昇せしめ、約 2 時間にして最高 1,550°C に達せしむ。最高温度に保ちて、試料の完全に熔融せる後、電流を急に 9 アンペアに減じ電氣爐の冷却を行ふ。冷却曲線を探る方法としては全部インバースレート法に據れり。即ちサーモカップルと連結せるガルバノメーターに於ける読み 10°C 毎にペンデュラムの錘を目盛 100 の部分に固定せるメトロノームの音數を測定し、垂直軸に温度、水平軸にメトロノームの音數、即ち時間を現せる圖表上に冷却曲線を描き、曲線上の各變態點及其温度を求めたり。

3. 熱分析による結果 FeO-SiO₂ 系の熱分析に於て SiO₂ 含有量を種々に變じ、インバースレート法により冷却曲線を求めたる代表的のものを第 15 圖に示す。

圖に於て殆んど凡ての冷却曲線は液相 (Liquidus) 及共晶變態點に相當する 2 つの停止點を有す。

熱分析に於ける装入物の成分は秤量せる各 FeO 及 SiO₂ の重量と其分析成分より算出せり。例へば分析成分 90.54% FeO (ferrous Fe より算出せる) のもの 5 瓦と 96.43% SiO₂ のもの 0.679 瓦を混

第15圖 インバースレート法による冷却曲線



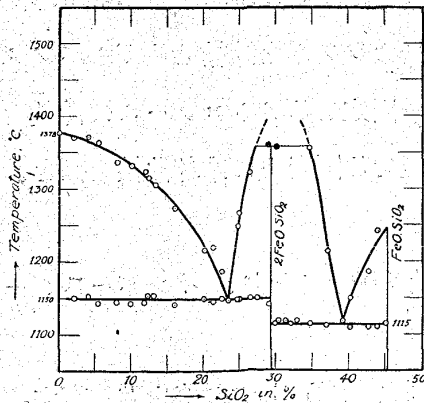
合装入せりとすればこの FeO 中の Fe₂O₃ の量は近似的に約 100-90.54=9.46%、なりと算出し得。實際には還元成生物中の總ての ferric Fe は Fe₃O₄ の形にて存在するが故に、その Fe₃O₄ 量は 9.46×1.451=13.72% なり。依て實際に FeO の形にて存在するものは 100-13.72=86.28%、従つて装入物中の實際の FeO 重量は、5×86.28%=4.315 瓦なり。又 SiO₂ 量は 0.679×96.43%=0.655 瓦なり。

即ち實際の FeO 對 SiO₂ の割合は 86.8% 對 13.2% なり。

この結果は第3表に示せる完全分析の結果より計算せるものと大差なし。如何となれば、完全分析にて得たる Metallic Fe 量は極めて少く、従つて Fe₃O₄ 量は、完全分析によりて得たるものと、計算に依るものと、實際上大差なきが故なり。完全分析は凡ての還元成生物につきて行ひ得ざりしが故に、單に ferrous Fe のみを分析せしものに對しては以上の如き計算法によりて算出せり。即ち此算出方法による時は完全分析によるものより Fe₂O₃、従つて Fe₃O₄ 量は多少高く、FeO 量は多少低き値として計算せらるゝ理なり。

FeO-SiO₂ 系の SiO₂ 含有量約 45.5% (メタ硅酸鐵) 以下の範圍に於て約 45 回の熱分析を行へり。勿論その中の或るものは變態點に於ける發生熱量が比較的小にして、冷却速度餘りに速にして適當ならざりし爲に變態點を明に指示することを得ず失敗に歸せるものあり。又或るものは同一の熱分析を繰返し、單に照査 (Check) する目的の爲に行へるものあり。

第16圖 FeO-SiO₂ 系平衡圖



以上多數の熱分析の結果を綜合して第16圖に於ける

FeO-SiO₂ 系平衡圖を得たり。

FeO は 1,378°C なる熔融溫度を有す。而して FeO に SiO₂ を加ふるに従ひ、其熔融溫度は次第に降下し、遂に 23.5% SiO₂ を含む第1共晶に至り 1,150°C の最低熔融溫度を有す。第1共晶は FeO と化合物 2 FeOSiO₂ (オーソ硅酸鐵) とより成る。第1共晶より更に SiO₂ 含有量増加すれば急に其熔融溫度上昇す。

29.5% SiO₂ を含むオーソ硅酸鐵附近に於て余の實驗結果によ

れば最高 1,550°C 迄も加熱し、試料は熔融せる外見を有するに拘らず多くの冷却曲線は明なる液相點を見出すこと得ざりき。依て或は 1,550°C 以上の高溫度に液相點を有するに非ずやと解釋し得るも、

余は次の理由によりオーソ硅酸鐵は1,360°C 以上の高温度に於ては不安定にして、それ以下の温度に於て、始めて安定にして、恰も1,360°C に於て熔融するかの如く見ゆと結論せり。即ち其理由の一つは或熱分析に於ては明に約1,360°C に於て微小なる停止點或はガルバノメーターの針の偏差點を有する事及び他の一つは1,550°C 以下の温度に於て加熱せるものは冷却後明に熔融せし外見を有し、殊に、オーソ硅酸鐵附近のものは冷却後白金坩堝中に規則正しき多角形の結晶組織を明に現すことこれなり。

オーソ硅酸鐵に相當するものより更にSiO₂ 含有量増加すれば再び熔融温度急に降下し、遂に39.5% SiO₂ を含む第2共晶に至りて1,115°C の最低熔融温度を有す。

第2共晶は化合物2FeOSiO₂ (オーソ硅酸鐵)と化合物FeOSiO₂ (メタ硅酸鐵)とより成る。

第2共晶より更にSiO₂ 含有量増加すれば再び熔融温度上昇す。メタ硅酸鐵に相當するSiO₂ 含有量、即ち45.5% SiO₂ 装入物の熱分析に於ては再び液相點を明に見出すことを得ず。特に此部分に相當する實驗回數の少きと、加之45.5% SiO₂ 以上の含有量のもの、實驗を全く缺けるが故に、FeO-SiO₂ 系に於てFeOSiO₂ (メタ硅酸鐵)が明に存在するや否やを明にするを得ざりき。

以上余の實驗によりて得たる結果は、實驗材料が全く純粹ならざりしと、亦何れの實驗に於ても、熔融物、即ち液相と他相との間に完全なる平衡の存在せしや否や保し難き等の爲め、或は眞實のFeO-SiO₂ 系の平衡圖に相當せざるやを恐る。然れども余は、以上の實驗結果は眞實のものと大差なく、且つ實質的には、從來發表せられたるもの、中、最も眞實に近きものなる事を確信す。

第5表 FeO-SiO₂ 系の研究結果對照

参考として從來諸研

種 類	研究者 (年號)	ホワイト レー及ハ リモンド (1919)	エツケル マ ン (1922)	カイル及 ダンマン (1925)	ハーチー 及フイツ テラー (1929)	著 者 (1930)
FeO 第1共晶	熔融温度	1,450°C	1,540°C	1,395°C	1,370°C	1,378°C
	(SiO ₂ 含有量 熔融温度)	24.5% 1,240°C	27.4% 1,040°C	4.0% 1,075°C	21.3% 1,235°C	23.5% 1,150°C
2FeOSiO ₂ 第2共晶	熔融温度	1,280°C	1,065°C	1,503°C	1,335°C	1,360°C
	(SiO ₂ 含有量 熔融温度)	40.0% 980°C	32.2% 1,020°C	40.0% 1,115°C	34.5% 1,255°C	39.5% 1,115°C
FeOSiO ₂	熔融温度	(1,100°C)	1,500°C	?	存在せず	?

究者によりて發表せられたるものと余の得たる、FeO 第1共晶、2FeOSiO₂, 第2共晶及FeOSiO₂ 等の成分と熔融温度とを比較對照し第5表に示す。

4. 顯微鏡的組織の研究 熱分析を完了せる後、白金坩堝の底に熔融固着せる試料を取出し、之を適當に研磨して顯微鏡下に其組織を檢查して、熱分析に於て得たる結果と對照研究せり。是等試料の顯微鏡的組織を寫眞第1號乃至第24號に之を示す。

顯微鏡的組織の説明に先ち特に注意すべき事項次の如し。

第一に、白金坩堝の底に熔融固着せる試料を取出す事は、頗る困難にして、坩堝の中に少量の濃鹽酸又は熔融合劑等を加へ加熱し試料の一部を溶解し、或は坩堝が尙相當熱き間に冷水中に投じ急冷する等の方法を繰返し、漸く試料の一部を取出す事を得たり。故に取出したる試料は多くは、酸又は熔

融合剤等の爲めに深く侵蝕せられ爲めに顯微鏡寫眞は常に深き腐蝕像 (Etching figure) を現せり。又熔融の際に生じたる氣泡及び侵蝕孔等が屢々寫眞上に黒き斑點として多數に現れたり。

第二に前述の如く熱分析に使用せる FeO は全く純粹なるものに非ずして普通約 10% の Fe_3O_4 を含む。この Fe_3O_4 は普通固溶態の形にて FeO 中に存在す。FeO は 300°C に於て約 30% の多量の Fe_3O_4 を固溶態⁽¹⁾として溶解し得ると稱せらる。故に若しその溶媒即ち FeO の量次第に減少し、飽和點以上に減すれば、遂には Fe_3O_4 を析出するに至るべし。實際 FeO-SiO₂ 系の顯微鏡的組織に於て、SiO₂ 23.5% 以上、即ち第 1 共晶以上に SiO₂ が増加すれば共晶以外には FeO は存在せず、従つて Fe_3O_4 の或量が等軸晶形の結晶として初期析出をなすに至る。

寫眞第 1—2 號は全然 SiO₂ を含まざる FeO の熔融物の組織を示す。即ち純金屬に於て見るが如き不規則なる大なる結晶及其境界等を見るのみなり。

寫眞第 3—6 號は夫々 SiO₂ 2% 及 4% を含める熔融物の組織にして、FeO の大なる結晶及其境界に析出されたる黑色の共晶を明に認め得。

寫眞第 7—12 號は夫々 SiO₂ 8%、15%、及 20.2% を含めるものにして、全く前同様の組織を有するも、SiO₂ 含有量の増加につれて FeO の結晶が減少し、反對に共晶の占むる部分が次第に増加するを認め得。

寫眞第 13—14 號は SiO₂ 23.5% を含み、第 1 共晶の組織を示す。寫眞中に細き樹枝狀に析出せるは前掲の理由により析出せる Fe_3O_4 の結晶なり。

寫眞第 15—16 號は SiO₂ 25% を含むものにして、析出せる一層大なる Fe_3O_4 の結晶を見る。此結晶は明に等軸晶體に發達生長しつゝある形を示す。

寫眞第 17、18 號は SiO₂ 29.7% を含む。即ちオーソ硅酸鐵 ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) に相當するものゝ組織にして、小さき Fe_3O_4 の結晶及多數の微少なる氣泡を認むる以外には特殊の組織を有せず。

寫眞第 19、20 號は SiO₂ 34.8% を含むものにして、鐵十字勳章の如き形を有する Fe_3O_4 の等軸結晶を見る。

寫眞第 21、22 號は SiO₂ 39.5% を含み、丁度第 2 共晶の組織を示す。此共晶組織は第 1 共晶に於けるものと異り、著しく樹枝狀に發達せるもの多し。

寫眞第 23、24 號は SiO₂ 45.7% を含む。即ちメタ硅酸鐵 ($\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) に相當するものゝ組織にして、 Fe_3O_4 の小結晶及無數の氣泡等以外には特殊の組織を認むることを得ず。

結 論

以上 FeO-SiO₂ 系の熱分析及顯微鏡試験の結果を綜合するに次の如き結論を得たり。

(1) 一酸化鐵 (FeO) は $1,378^\circ\text{C}$ の熔融溫度を有し、これに無水硅酸 (SiO₂) の加はるに従ひ次第

(1) O. C. Ralston; Bull. 296, U. S. Bureau of Mines, 1929, pp. 91.

に熔融溫度低下し、遂には硅酸含有量約 23.5% に至りて最低熔融溫度 1,150°C に達す。

(2) 一酸化鐵とオーソ硅酸鐵($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$)との共晶 (Eutectic) は、硅酸含有量約 23.5% の點に存在し 1,150°C の共晶溫度を有す。

(3) オーソ硅酸鐵($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$)は 1,360°C 以上の高溫度に於ては不安定にして、恰も 1,360°C の熔融溫度を有するかの如く見ゆ。

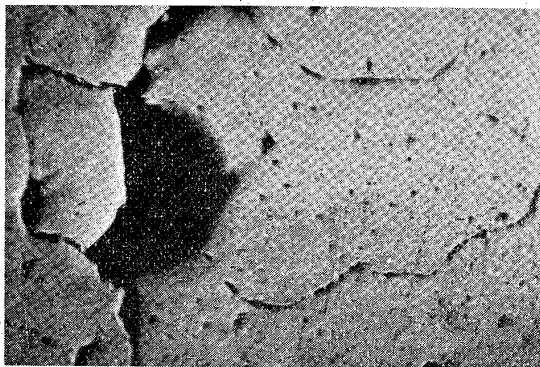
(4) オーソ硅酸鐵とメタ硅酸鐵($\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$)との共晶は硅酸含有量約 39.5% の點に存在し、1,115°C の共晶溫度を有す。

(5) 余の研究せる範圍、即ち硅酸含有量約 45.7% 以下に於ては、 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系中にメタ硅酸鐵が實在せりや否やを確定する事を得ざりき。

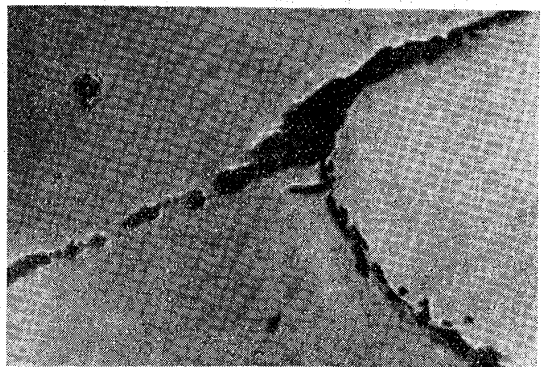
(6) 余の本研究の目的たる $\text{FeO}-2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の共晶溫度は從來の諸研究者が發表せる約 1,240°C 又は 1,050°C 等と異り、余が曩に發表せる「粉鐵礦の還元燒結」に於て得たる結果 1,150°C と全く一致せることを確めたり。

終に臨み本研究に御懇篤なる御指導を賜りたる恩師齋藤教授に深甚なる謝意を捧げ、同時に本研究中終始實驗を援助せられたる、西川悦、淺田讓及佐藤信一の三君に謝意を表す。(完)

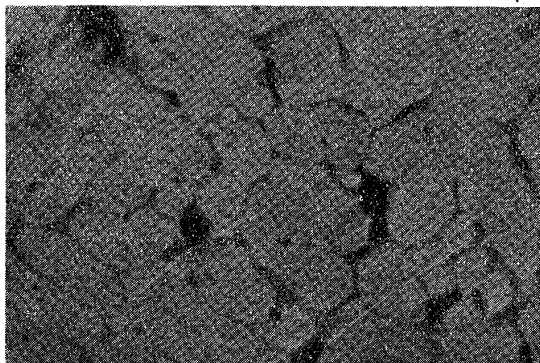
寫真第 1 號 0% SiO_2 (×50)



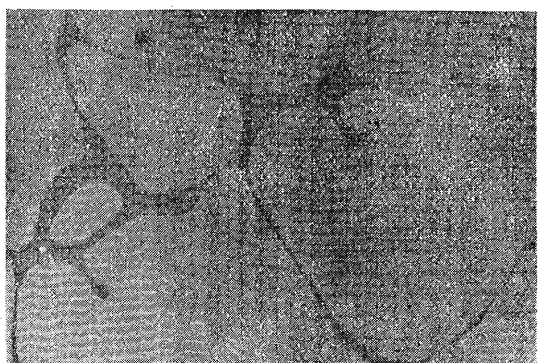
寫真第 2 號 0% SiO_2 (×300)



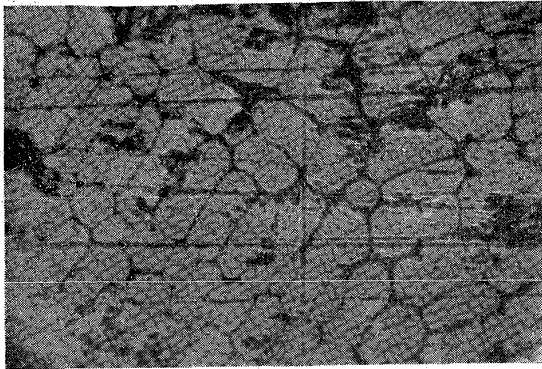
寫真第 3 號 2% SiO_2 (×100)



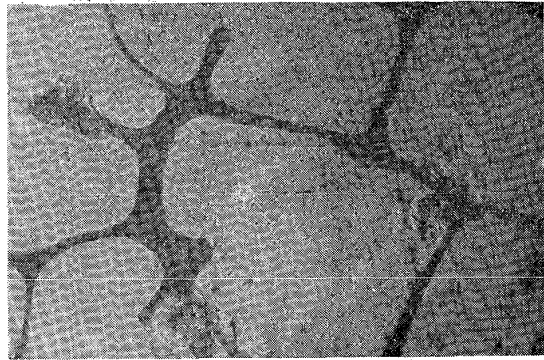
寫真第 4 號 2% SiO_2 (×300)



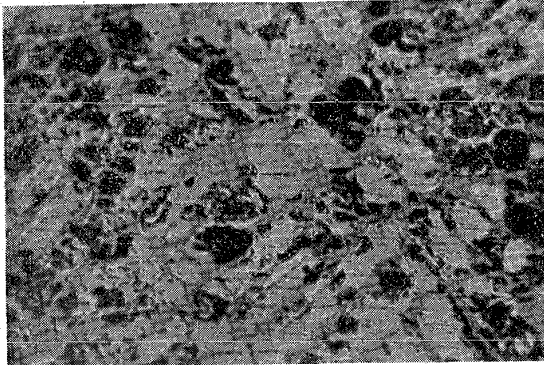
寫真第 5 號 4% SiO₂ (×100)



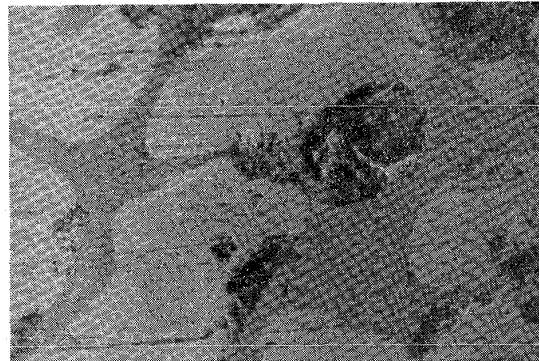
寫真第 6 號 4% SiO₂ (×300)



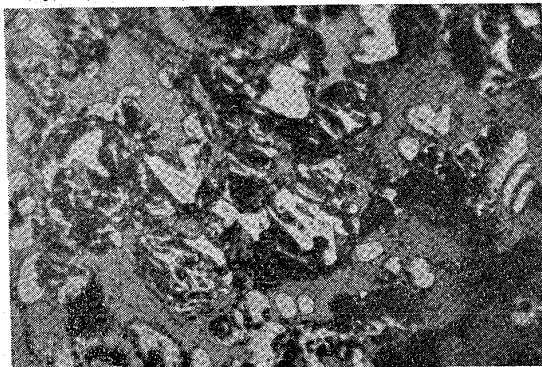
寫真第 7 號 8% SiO₂ (×100)



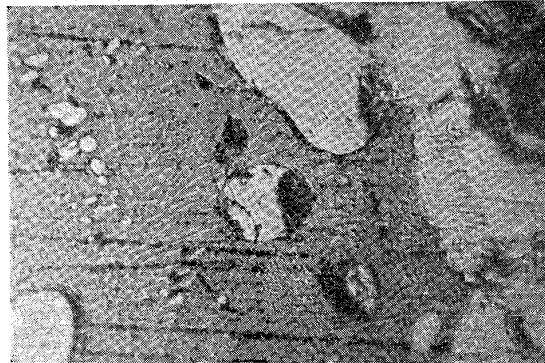
寫真第 8 號 8% SiO₂ (×300)



寫真第 9 號 15% SiO₂ (×100)



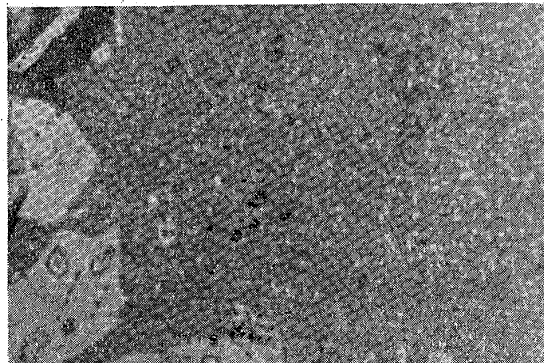
寫真第 10 號 15% SiO₂ (×300)



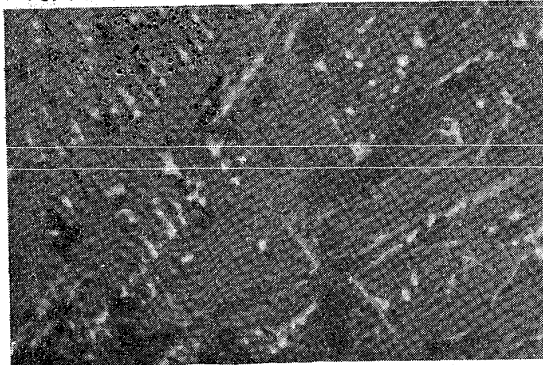
寫真第 11 號 20.2% SiO₂ (×100)



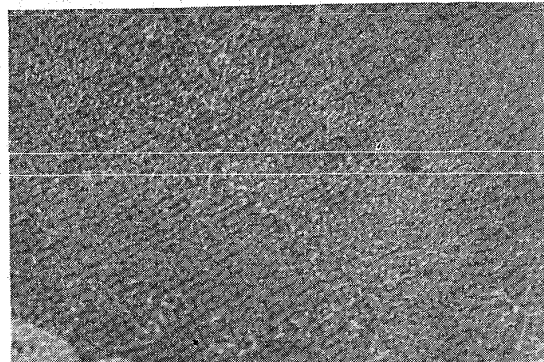
寫真第 12 號 20.2% SiO₂ (×300)



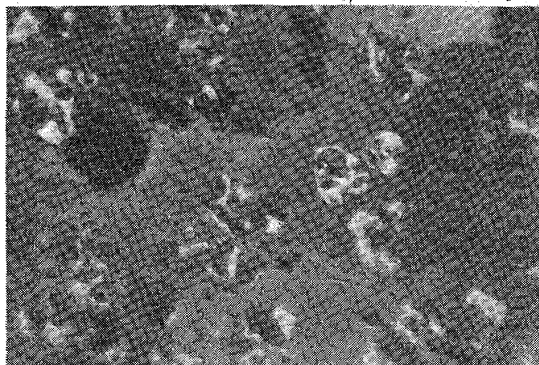
寫真第 13 號 23.5% SiO₂ (×100)



寫真第 14 號 SiO₂ 23.5% (×300)



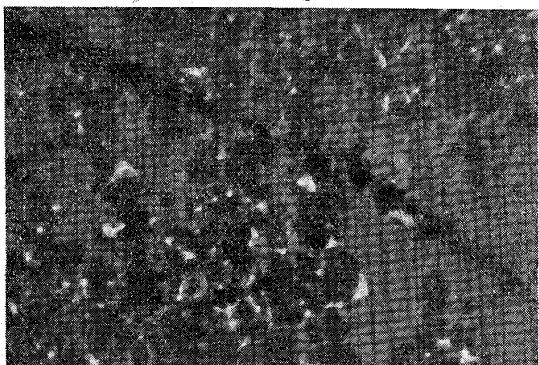
寫真第 15 號 25% SiO₂ (×100)



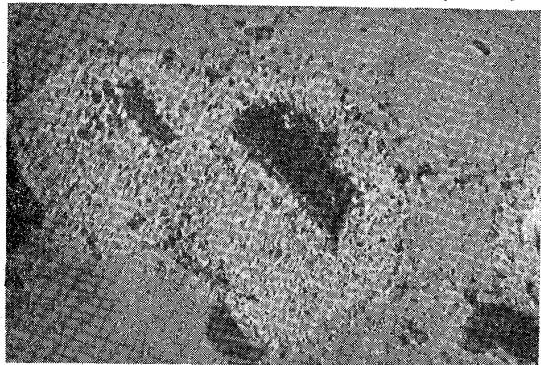
寫真第 16 號 25% SiO₂ (×300)



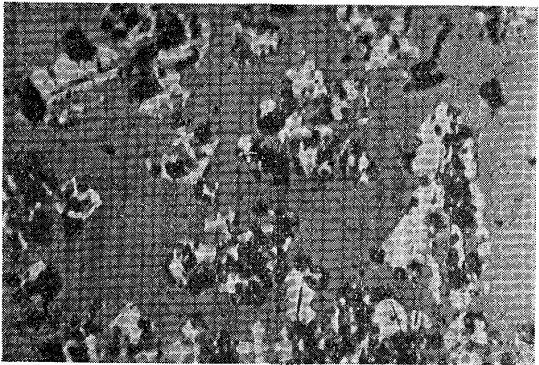
寫真第 17 號 29.7% SiO₂ (×100)



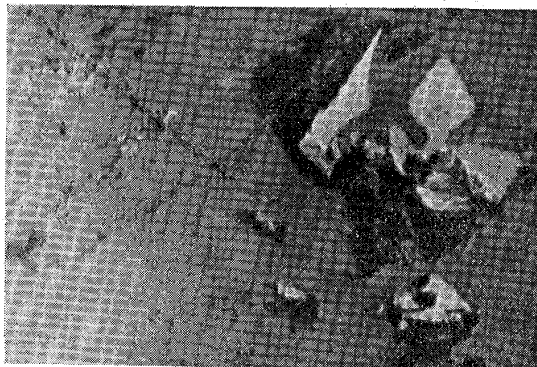
寫真第 18 號 29.7% SiO₂ (×300)



寫真第 19 號 34.8% SiO₂ (×100)



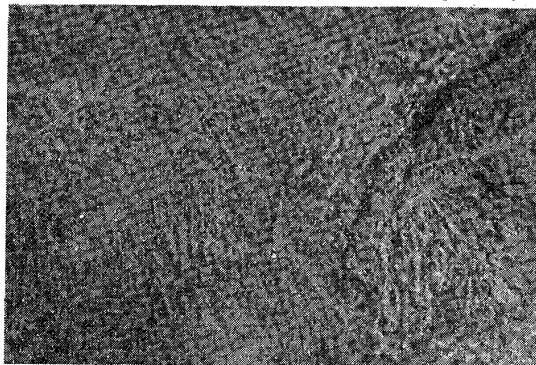
寫真第 20 號 34.8% SiO₂ (×300)



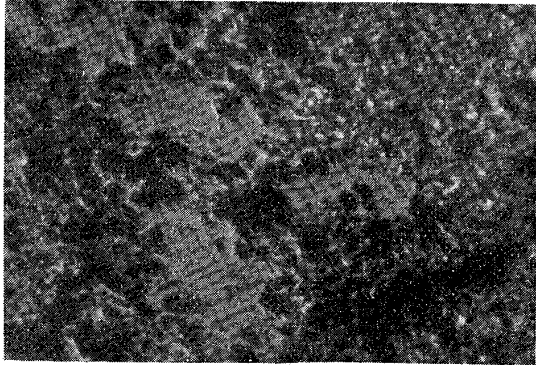
寫真第 21 號 39.5% SiO₂ (×100)



寫真第 22 號 39.5% SiO₂ (×300)



寫真第 23 號 45.7% SiO₂ (×100)



寫真第 24 號 45.7% SiO₂ (×300)

