

論 說

酸化鐵と酸化マンガンの固體反應に関する研究 (I)

藤田守太郎*・有山恭藏*

SOLID REACTION BETWEEN FERRIC OXIDE AND MANGANESE OXIDE (I).

Moritarō Huzita and Kyōzō Ariyama

SYNOPSIS:—Products of solid reactions, which take place between Fe_2O_3 and Mn_2O_3 when the mixtures of the oxides are heated at a high temperature, are ferro-magnetic when quenched from that temperature. The authors studied these reactions systematically by magnetic measurement. According to this study the reactions start at 600°C , and the slow cooling greatly diminishes the ferro-magnetic effect of the reaction products. The variations of the magnetic power of the quenched substances with differences in the composition of the mixtures, heating temperature, duration of the heating and the thoroughness with which the oxides are mixed were carefully studied. It was observed that there is a temperature above which the intensity of magnetization for each mixture ceases to increase as the heating temperature is increased. This temperature is about 900°C for $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Mn}_2\text{O}_3$, 1100°C for $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, and 1200°C for $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$. These results seem to indicate that above such temperatures the reactions between all available oxides are completed. The measurement of Curie points indicated that there are at least four kinds of substances namely, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, $\beta\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, and $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$. The transition from α phase to β phase occurs at 990°C . A reaction diagram was tentatively plotted to explain the solid reaction mechanism.

I. 緒 言

酸化鐵(Fe_2O_3)と他の金屬酸化物とが反應して、屢強磁性の化合物を作ることは、既に知られてゐる¹⁾。酸化鐵(Fe_2O_3)と酸化マンガン(Mn_2O_3)とは、高溫度に於て、即ち 900°C 乃至 1300°C に於ては、固體反應を起して、結合體を作ることは、二三の人々に依つて研究されてゐるが Kussmann 及 Nitka 兩氏²⁾ に據れば、結合體が強磁性を呈するのは、この兩酸化物間の固溶體と關係があると云ふ。結晶構造は、W. Verway 及 Van Bruggen 兩氏³⁾ に據れば、 Mn_2O_3 に對し Fe_2O_3 が增加するに従ひ、次第に Mn_2O_3 の構造、即ち正方晶形 ($a=8.14 \text{ \AA}$ $c=9.42$ $c/a=1.16$) より、立方形 ($a=c=8.53$) に移行するが、 $\text{Mn}:\text{Fe}=60:40$ で立方形となり、 Fe が更に増加しても、 c/a の値には變化なく、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ はスピネル形の構造を持つと云ふ。Kussmann 及 Nitka 兩氏は、強磁性と關係ある固溶體は、スピネル形の構造であると云ふ。又 L. Kraeber

氏⁴⁾等は、菱鐵鏝を空氣を遮斷して焙燒した試料を、X線試験に供し、かやうな試料には、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ 及 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ なる2種の固溶體のあることを指摘してゐる。

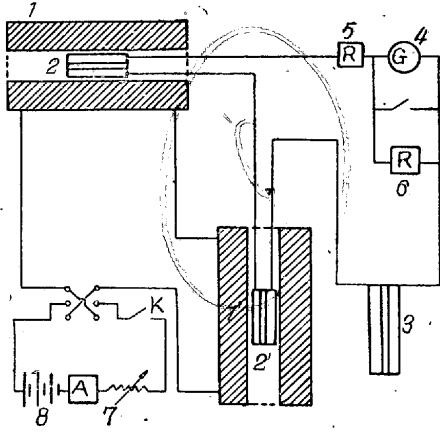
これらの研究は、酸化鐵(Fe_2O_3)と酸化マンガン(Mn_2O_3)の高溫度に於ける固體反應によつて生ずる強磁性物質の結晶構造の究明に重點を置いたので、固體反應に依つて、如何にして強磁性化合物が生成せられるか、と云ふ方面には未だ不明の點を多く残してゐる。従つてこの研究に於ては、酸化鐵と酸化マンガンの混合割合、加へられる壓力、反應の溫度、反應の時間等が、如何に生成強磁性物の磁化の強さに影響するかを詳細に實驗し、これ等酸化物間の固體反應の機構を究明しやうと試みた。又かくて生成せられた強磁性結合物の磁性と溫度との關係及び高溫度で反應した時の組織が、冷却速度に依つて、如何に變化するかを調べて見た。本報告はこれ等の實驗結果に就て述べたものである。

II. 實驗の方法

1 磁氣曲線の測定

* 昭和製鋼所研究所

磁化の強さの測定には、彈動檢流計に依る方法を採用し、第1圖の如く装置した。圖中1及1'が磁場を作るソレノイドで、8なる蓄電池から電流を取る。2は2次コイルで、この中に試料を装入する。試料を装入せぬ場合に、ス



第 1 圖

イツチ K を開いて電流を切れれば、彈動檢流計 4 には振れを生ずるのであるが、2'なる2次コイルを2と直列に使用し、これを1'中に挿入することにより、檢流計の振れを零とすることが出来る。1及1'は長さ40cm 捲數2000回、内徑56mmのもので、2次コイルとしては、内徑10mmの孔を持つ長さ20mmの木製の枠に、捲數1712回のもを使用した。磁場の強さを測定する目的で、別に長さ17.8cm 捲數120回、コイルの直徑34.6mmのソレノイドを銅管上に捲いて、標準ソレノイド3とした。5及6の抵抗は檢流計の振れが大き過ぎるとき、振れを1/10とする爲に装入する抵抗である。使用した彈動電流計の周期は、31.6s 線輪抵抗は535Ωで、圖の如く装置した場合に、檢流計の振れを1/10とするには、檢流計と直列に482Ω、並列に59Ωの抵抗を回路に入ればよい。

この檢流計の定數、即ち檢流計に流れる電氣量Qと、振れθmmの關係は

$$Q = 1.86 \times 10^{-14} \times \theta \text{ クーロン} \dots\dots(1)$$

であつた。

標準ソレノイドの斷面積は9.40cm²である。2次コイルの斷面積は、捲數が多く數十層となつてゐるので、實測は困難であるから、2次コイル1個を磁場を作るソレノイドの中に入れての場合の振れと、標準ソレノイドのみを磁場を作るソレノイドに入れた場合の檢流計の振れとから、2次コイルの實効斷面積を算出した。その方法は次の通りである。

標準ソレノイドに流れる電氣量 Q₁ は

$$Q_1 = \frac{\phi_1 N_2}{10^8 R} \dots\dots(2)$$

で與へられる、ここにφ₁は、標準ソレノイドの斷面積Aを通過する磁力線の數で

$$\phi_1 = A \left(\frac{4\pi N_1}{10} i_1 \right) \dots\dots(3)$$

である。N₁は磁場ソレノイド1cm毎の捲數、i₁はその電流である。N₂は標準ソレノイドの捲數、Rは回路の抵抗である。

同様に2次コイル1個のみを磁場ソレノイド内に入れた場合の電氣量 Q₃ は

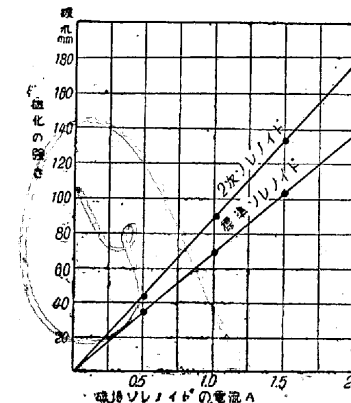
$$Q_3 = \frac{\phi_3 N_3}{10^8 R} \dots\dots(4)$$

で與へられ、φ₃は

$$\phi_3 = X \left(\frac{4\pi N_1}{10} i_3 \right) \dots\dots(5)$$

である。N₃は2次コイルの捲數、Xは2次コイルの有効斷面積である。従つて

Q₁=Q₃なる如きi₁及i₃を測定すれば、X以外は凡て既知であるから(Rは消去せられる)、2次コイルの斷面積は容易に計算せられる。



第 2 圖

かくの如き測定を行つた結果は、第2圖の通りであつて、横軸に磁場ソレノイドを流れる電流i

アンペアーを書き、縦軸にそれぞれ標準ソレノイド、及び2次コイルを入れた場合の振れの大きさをmmで示した。

即ちXは

$$X = \frac{9.40 \times 120}{1712} \times \frac{885}{69} = 8.46 \text{ cm}^2$$

さて2つの2次コイル2及2'を、第1圖の如く磁場ソレノイドの中に入れて、試料を装入しない時の檢流計の振れが、電流iの如何に關らず零となる様に、2次コイル2'の位置を調整し、次に2次コイル2に試料を装入し、磁場ソレノイドにiなる電流を流して、試料を手早く引出せば、彈動檢流計は、電氣量Qを記録する。これは試験片を入れたときの2次コイル内の全磁束

$$\phi_a = \frac{\pi D^2}{4} \times 4\pi I + X \left(\frac{4\pi N_1 i}{10} - \bar{N} I \right) \dots (6)$$

と補助2次コイル 2' 内の磁束 $X \left(\frac{4\pi N_1 i}{10} \right)$ との差即ち

$$\phi_x = (\pi^2 D^2 - X \bar{N}) I \dots (7)$$

に比例するわけである。ここに D は試験片の直径、 I はその磁化の強さ、 N はその反磁場係数である。

さて

$$Q = K\theta = \alpha\phi \dots (8)$$

α, K は定數、 ϕ は磁束數

であるから、 $\beta = K/\alpha$ と置けば、

$$\phi = \frac{K\theta}{\alpha} = \beta\theta \dots (9)$$

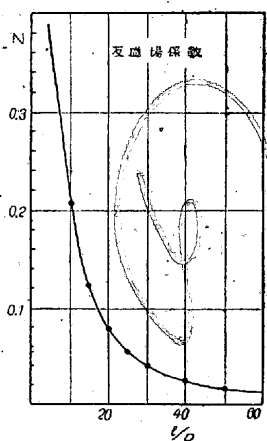
となる。従つて ϕ_x は檢流計の振れ θ から容易に求められる。

今 β を求めんに (5) 式から

$$\phi_x = X \left(\frac{4\pi N_1 i}{10} \right) = 8.46 \times \frac{4\pi}{10} \times 50 \times i_s = 531.5 i_s$$

第2圖から $i=1$ A のとき、 θ は 8.85 mm の振れであるから、(9) 式に代入して

$$531.5 = \beta \times 88.5; \beta = 6.01 \dots (10)$$



第3圖

となる。

反磁場係数 \bar{N} と、試験片の長さ l と直径 D との關係を圖示したのが、第3圖である。 $D=8$ mm, $l=50$ mm の吾々の試料の場合には、 \bar{N} は 0.365 となるものとして計算した。従つて (7) 式を書き直すと

$$I = 1.84\theta \dots (11)$$

となる。

この式によれば、上述の如き試料を磁場から手早く引出したとき、檢流計の振れの大きさ mm を 1.84 倍すれば、その磁場の強さに於ける磁化の強さが得られる。試料が毀れ易い場合には、これを度々磁場から引出すのは都合が悪いので、試料を2次コイルに入れたままとし、スイッチ K によつて電流を逆とし、磁場の方向を反對にした場合の檢流計の振れを 1/2 にして記録した。

2. 試料の調製

實驗に使用した酸化鐵 (Fe_2O_3) は、小島製の化學用純と云ふ品を、又酸化マンガンは市販の酸化マンガンを、實驗

室で過硫酸アムモン法及炭酸バリウム法により2回精製しこれを $900^\circ C$ で焼いて使用した。かく精製した酸化マンガンの純度は、99.98% であつた。これ等の藥品を分子量の割合に秤量し、良く混合したる後、鋼製壓縮成形器によつて、直径 8 mm, 長さ 50 mm の試料を製造した。壓縮成形の際の壓力は、特に斷らない場合には $1 cm^2$ に付 1800 kg である。かく成形した試料を磁製ボートに入れて、長さ 45 cm の白金管狀抵抗式電氣爐の中央に挿入し、所定の溫度、所定の時間、酸化雰囲気中で焙焼し、爐から取出して空中放冷し、前述の方法により磁化の強さを測定した。

尙これ等試料の磁化の強さと、磁鐵礦の磁化の強さを比較する爲に、比較的純度の高い磁鐵礦として、通遠堡鐵礦石を粉碎し、磁力選礦して、Fe 69.20%, Mn 1.54%, SiO_2 0.68% の分析成分のものを得たので、この粉末を他の試料と同様に壓縮成形器で加壓成形したものに就て、磁化の強さを測定した。

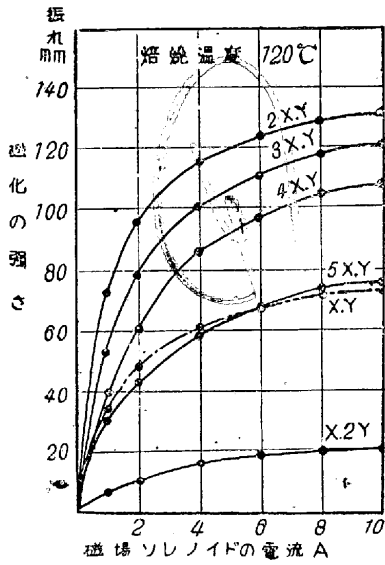
III. 實驗の結果

1. 磁氣曲線に就て

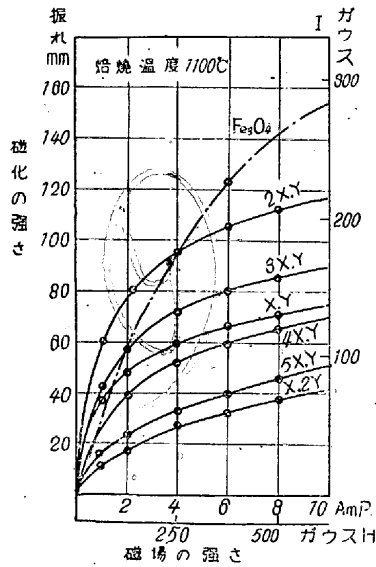
實驗の結果を簡単に圖示する爲に、酸化鐵1分子量を X で表し、酸化マンガン (Mn_2O_4) の1分子量を Y で表した。従つて X·Y なる記號のものは、酸化鐵1分子量と、酸化マンガン1分子量の割合に混合した試料であることを意味する。2X·Y なる記號は、同様に酸化鐵2分子量と、酸化マンガン1分子量との割合の混合物であり、X·2Y なる記號は、酸化鐵1分子量と酸化マンガン2分子量との混合物であることを意味する。他の記號のものも、以上と同意義のものである。

X·Y, X·2Y, X·3Y, … 及び 2X·Y, 3X·Y, 4X·Y, … 等の試料を、前述の如く、直径 8 mm, 長さ 50 mm に加壓成形し、これを所定の溫度に保持した電氣爐中に挿入し、數 mn でその溫度に達せしめて、2 h 保持した後、爐から取出し、空中冷却した試料に付き、前述の装置によつて、磁氣曲線を求めた結果が、第4圖乃至第7圖である。

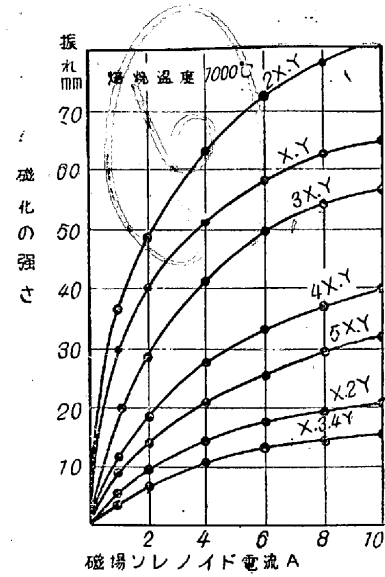
第5圖中に、前述の比較的純度の高い磁鐵礦の磁化の強さを挿入してある。これ等の圖によつて明かな通り、酸化鐵と酸化マンガンの固體反應によつて生成した強磁性結合物は、磁場ソレノイドの電流が、8A 即ち 502 ガウスの磁場にて、既に磁化の強さが飽和に近くなつてゐる。然し磁鐵礦の磁氣曲線は、502 ガウスの磁場では飽和に近くはないことを示してゐる。



第4圖 I-H 曲線



第5圖 I-H 曲線



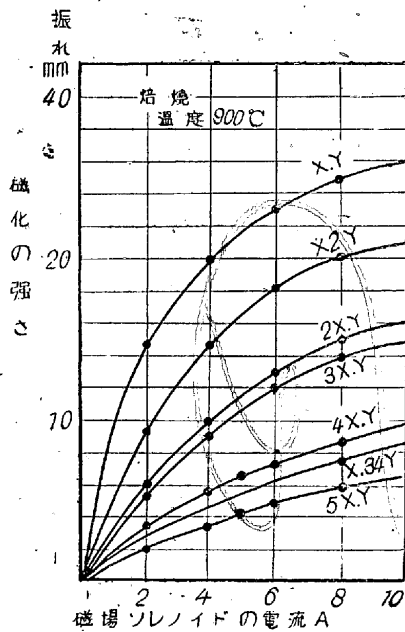
第6圖 I-H 曲線

これは、焙焼温度 2h の場合の I-H 曲線を掲げたのである。

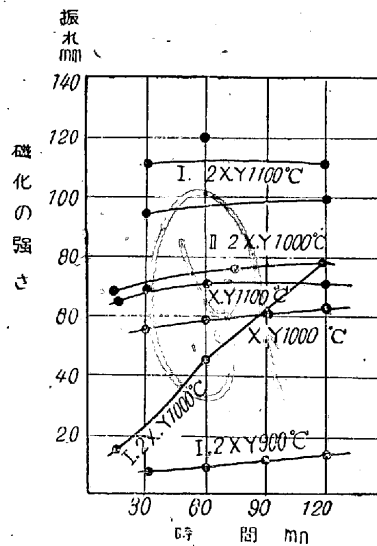
2. 磁化の強さ I と焙焼時間との関係

焙焼温度を一定にした時、I-H 曲線が焙焼時間に依つて如何に變化するかを、測定したものを纏めると、第 8 圖となる。この圖は、I-H 曲線を澤山畫く代りに、磁場の強さ H が 502 ガウスの點に於ける磁化の強さ I を比較したので、これ等の値を縦軸に時間を横軸に採つて畫いたものである。

この圖によつて判る通り、X・Y なる組成の試料では、焙焼時間による



第7圖 I-H 曲線



第8圖 焙焼時間と I との関係

これ等は、凡て焙焼時間 2h のものであるが、焙焼時間が變化すれば、又磁化の強さも變り、従つて一般には又別な I-H 曲線を得る。焙焼時間を變化した場合、磁化の強さが如何に變化するかを調べる爲に、各組成の試料に就て、焙焼時間 5mn より數 h にわたる多數の測定を行つたが、それ等の結果を全部圖示することは煩雜であるから、後にその中の重要な結果のみを述べることにした。

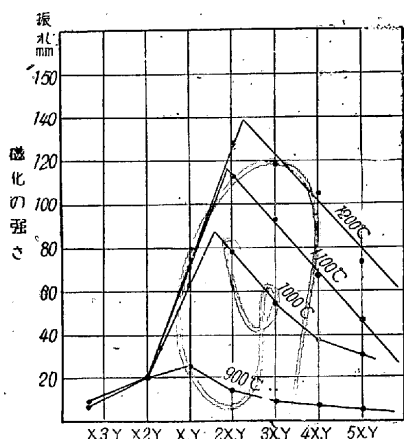
唯ここで一言すべきことは、焙焼時間が 2h 以上であれば、十分よく混合せられた試料では、その組成に特有の磁化の強さに達し、それ以上増加しないと云ふことである。従つて磁化の強さは、唯その組成と焙焼温度によつて決定せられるものと思ふことが出来る。その意味に於て、こ

磁化の強さの變化は極めて少く、15mn 加熱したとき、既に飽和に近い値を示し、1h 以上加熱すれば、殆ど磁化の強さは一定となる。然し 2X・Y と云ふ試料に於ては、X・Y を混合作製したと同程度の混合状態 I では、1000°C の焙焼の場合には、圖に示す如く、直線的に時間の増加に従つて磁化の強さが増加する。然し 900°C 及 1100°C の焙焼試料は同じ程度の混合、即ち I では焙焼時間に關係なく、略一定の値を示す。次に試料の混合を特に注意深く長時間を掛けて行つた II では、曲線に示す如く、この傾斜は比較的緩やかとなり、X・Y と大體同様な曲線となる。従つて十分よく混合した試料を一定温度に 2h 焙焼することにより、その温度に於ける最大の磁化の強さに達せしめ得る

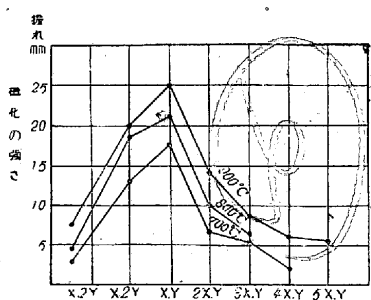
ものと考へられる。2X・Y なる組成の試料が、1000°C に於て、他の混合試料より固體反應がかくも遅れる理由に就ては、未だ十分説明し得ない。尙 2X・Y なる試料を 1100°C で焙焼した場合には、圖に示す如く一様な値を示さない。磁化の強さは、殆ど最初の混合の状態によつて決定されてしまふ。そして一定の混合状態の試料に就ては、磁化の強さは焙焼時間には殆ど無關係に一定の値を示す。3X・Y, 4X・Y 等の試料も、2X・Y と似た傾向を持つて居り。又 X・2Y, X・3Y 等は X・Y と似た傾向を持つてゐることが實驗の結果から明かとなつた、

3. 磁化の強さと組成との關係

試料を一定の温度で 2h 焙焼すれば、酸化鐵と酸化マンガンの混合が十分よく行はれてゐる場合には、その温度に於ける最大の磁化の強さを示すことが判つたが、この最大の



第 9 圖 磁化の強さと組成との關係



第 10 圖 磁化の強さと組成との關係

近い點を記入した、この圖で明かとなる如く、丁度 2X・Y の組成の所では、磁化の強さが非常に大きく、又焙焼温度による變化も大となつてゐるので、この點は、最初の僅の條件の差に依つて、可なり大きな變化のあることは、寧ろ當然と考へられる。

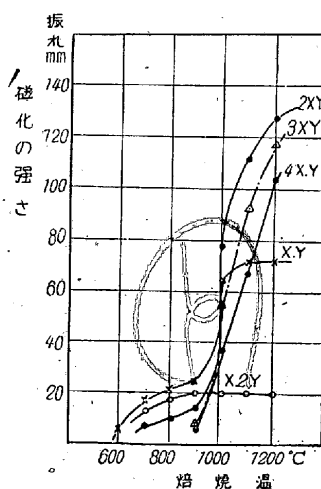
この圖で特に注目される點は、2X・Y より左の組成、即ち X・Y, X・2Y, X・3Y の如く、マンガンの多い組成の試料に於ては、或る温度以上で焙焼すれば、磁化の強さは、

の磁化の強さと組成の關係を見るために磁場の強さ 502 ガウスの點に於ける磁化の強さを縦軸に、組成を横軸に取つて圖示すると、第 9 圖及第 10 圖の如くなる。

第 9 圖に於て、2X・Y の試料に就ては 1100°C 及 1200°C に於ける焙焼によつて磁化の強さは、前に説明した様に、最初試料を造つた時の状態に依つて、多少の違ひがあるから、圖にはその中の平均に

焙焼温度に關係なく、一定である點である。又 2X・Y より X, 即ち酸化鐵の多い組成に於ては、焙焼温度の増加に従つて、逐次磁化の強さが増加する。又焙焼温度が 1100°C で、最大の磁化の強さを示す點は 2X・Y の組成であるが 1000°C の焙焼温度では、最大磁化を示す組成は、X・Y と 2X・Y の中間位の點となり、更に温度が下ると、X・Y の組成が最大の磁化の強さを示す様になる。

このことは、温度が比較的低い即ち 900°C 以下の焙焼に於ては、X・Y なる組成の結合體が一番生成し易く、1000°C 以上の場合には、2X・Y の組成の結合體が生成し易いことを示すものではなからうかと思ふ。而して 2X・Y なる



第 11 圖 磁化の強さと焙焼温度との關係

る組成の結合體の方が、その磁化の強さが遙に大なるものと考へられる。尙 このことは、第 11 圖に於て、焙焼温度と磁化の強さの關係を、曲線にて表した場合に、X・Y 及び 2X・Y なる組成の試料が 900°C と 1000°C との間、即ち 990°C 附近で、急激な磁化の強さの變化を示すことに依つても想像される所である。

換言すれば、900°C 以下では、X・Y か或は X・2Y かの組成の結合物が、比較的容易に生成し、1000°C 以上では 2X・Y なる組成の結合體が、容易に生成せられるものと思はれる。

第 10 圖に、焙焼温度 800°C 及 700°C の場合の磁化の強さと組成との關係を示してゐる。これ等の結果から見ると、900°C 以下では X・Y なる結合が最大の磁化の強さを示してゐる。

4. 磁化の強さと焙焼温度との關係

X・Y の組成の試料は、500°C の焙焼の場合磁化の強さは 502 ガウスの磁場では、0.3 ガウス以下であつて、實驗に使用した酸化鐵も、酸化マンガも、亦これ等の混合試料も、502 ガウスの磁場に於ける磁化の強さは、0.3 ガウス以内であつたから、500°C の焙焼温度では、強磁性を發生しないものと考へられる。600°C の焙焼にて、502 ガウスの磁場で、X・Y の試料は、1.2 ガウスの磁化の強さを示してゐるから、明かに酸化鐵と酸化マンガンの固體反應は、

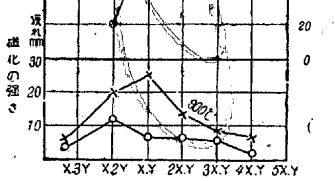
600°C 近くから始まることを意味する。

焙焼温度の低い場合は、酸化マンガンの多い組成、即ち X・Y, X・2Y 等が、比較的磁化の強さが大きく、酸化鐵の多い組成、即ち 2X・Y, 3X・Y 等の磁化の強さは少い。この関係は、502 ガウスの磁場に於ける磁化の強さを圖示した第 11 圖によつて明かに見ることが出来る。

然し焙焼温度の高い場合、即ち 1000°C 以上の場合には、酸化鐵の多い組成は磁化の強さが非常に大きい。X・Y 及 2X・Y の組成の試料が、990°C 近くで磁化の強さが急激な増加を示すことは、この温度で、何か新しい反應が始つてゐることを示すものと考へるのが、適當ではないかと思ふ。然しながら、これ等の點に就ては、更に X線或は他の物理的又は化學的手段によつて確めねばならない。

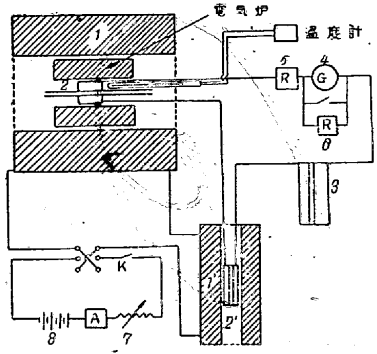
5. 磁化の強さと成形壓力との關係

第 12 圖に○印で實驗値を記入した曲線が、混合試料を加壓せずに、所定の温度で焙焼し、これを所定の形に壓縮成形した場合の磁化の強さを示す。焙焼温度 1100°C の場合は、酸化鐵の多い試料、即ち 3X・Y, 4X・Y 等にて、幾分磁化の強さが少さくなるが、X・Y よりマンガン



第 12 圖 壓縮と磁化の強さとの關係

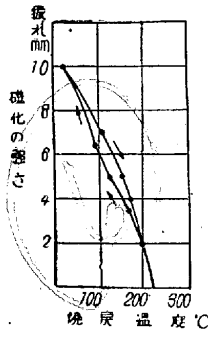
の多い組成の混合試料では、磁化の強さは、加壓試料を焙焼したものと同と殆ど變りがない。焙焼温度が低く、900°C の場合には、加壓せずに焙焼した方は、加壓して焙焼したものより、磁化の強さが小さくなつてゐる。加壓せずして焙焼した場合は、最大磁化の強さの點が、Y に濃い方に移動する。然しながら、一般には混合を十分よく行へば、焙焼時間を長くすることにより、成形壓力の影響を十分小さくすることが出来る。



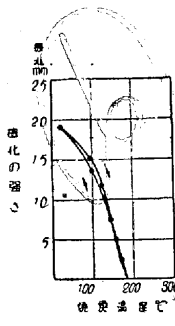
第 13 圖

6. 強磁性と温度との關係

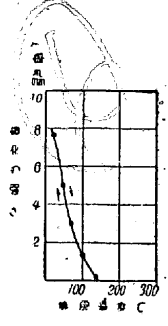
強磁性と温度との關係を測定する爲に、第 13 圖にその略圖を示す如く、磁場ソレノイドの内徑 20cm のもの



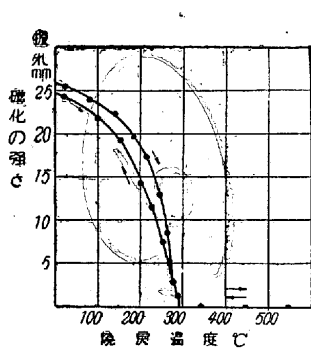
第 14 圖 X・Y 900°C



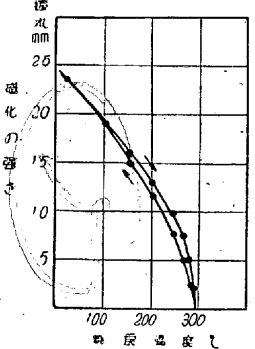
第 15 圖 X・Y 1100°C



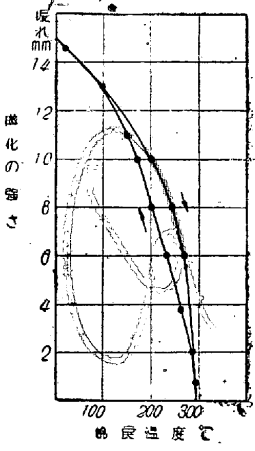
第 16 圖 X・2Y 1100°C



第 17 圖 2X・Y 1100°C



第 18 圖 3X・Y 1100°C



第 19 圖 4X・Y 1100°C

を作り、その中に電氣爐を装置した。更に非磁性ニクロム線を、アスベスト線及マイカにて絶縁して、これで 2 次コイル 2 を作つて、これを電氣爐中にて装置した。試料は、この 2 次コイル内に挿入し、さきに述べた如くして、磁化の強さを測定する。この測定時の温度は、ソレノイド中の電氣爐によつて、任意の温度に保持することが

出来る。勿論檢流計の振れを取るときは、電氣爐に通ずる電流を一時切つて、その爲に生ずる影響をなくす様にした。

測定の結果は、第 14 圖から第 19 圖迄に圖示してある。これ等の測定は、凡て磁場の強さ 334 ガウスの點で行つた。檢流計の振れ mm を 7.35 倍すれば、磁化の強さを Gauss で表すことが出来る。これ等の曲線を、簡單の爲に I-T 曲線と呼ぶことにする。

一般に強磁性物質はその磁氣變態點の近く迄は、温度に關係なく、略一定の磁化の強さを持ち、Curie 點の近くで急に磁化の強さが減少して、零となるのであるが、酸化鐵と酸化マンガンの固體反應に依つて生じた強磁性物質は、

常溫より漸次磁化の強さを減少して、常磁性となるので、この點多少普通の強磁性物質と變つてゐるが、これは、更に低溫度の方を實驗すれば、或は廣い溫度範圍で、略一定の磁化の強さを示すことがあるかも知れない。然し何れの試料も、Curie 溫度は、明かに現れてゐる。この Curie 溫度と、組成の關係を表にして示すと、第 1 表の如くなる。

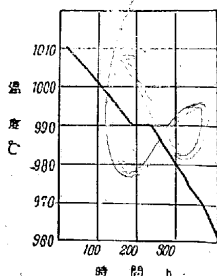
第 1 表

組成	焙燒溫度°C	Curie 點 °C
X·Y	900	235
	1100	195
X·2Y	900	155
	1100	155
2X·Y	1100	295
3X·Y	1100	295
	1200	295
4X·Y	1100	295

強磁性を呈する物質が同一なら、同一の Curie 溫度を持つと考へれば、第 1 表に見られる通り、2X·Y より多い酸化鐵を含有する組成のものは、凡て 2X·Y なる強磁性化合物と、酸化鐵との混合状態であると考へられる。

X·Y の組成の試料に、5% (重量にて) の鹽化マグネシウム、或は食鹽を混合したものを、1000°C にて燃焼して、強磁性とした試料に就ても、同様に Curie 點は、195°C を示した。これによると、不純物を混入せしめることによつて Curie 點は變化しなかつた。

以上の實驗結果から判斷して、酸化鐵と酸化マンガンの固體反應によつては、少くとも 4 個の化合物、即ち X·Y (1000°C 以上) 及び X·Y (900°C 以下) 及び 2X·Y 及び X·2Y が存在することを認め得る。今後簡單の爲に、X·Y (900°C 以下) を α ·X·Y と名づけ、X·Y (1000°C 以上) を β ·X·Y と呼ぶことにする。さきにこの α ·X·Y と β ·



第 20 圖

X·Y 試料の熱分析

XY との移行點が、990°C の近くにあるだらうと云ふことを、磁化の強さと焙燒溫度との關係から指摘したが、これを明確ならしめる爲に熱分析を行つて見た。これを第 20 圖に示す。これによれば、この變態點は、990°C であることが明かである。

又 X·2Y よりも多くの酸化マンガンを含有する組成のもので、X·2Y と別な化合物があるか否かは、これ等の組成のものは、磁化の強さが小さいので、これを決定することは困難である。又 2X·Y の組成の、900°C 以下の溫度で

焙燒した試料の Curie 點に付き、測定を行つた所、略 150°C となつたが、磁化の強さが比較的小さいので、正確な溫度を決定することが出来なかつた。

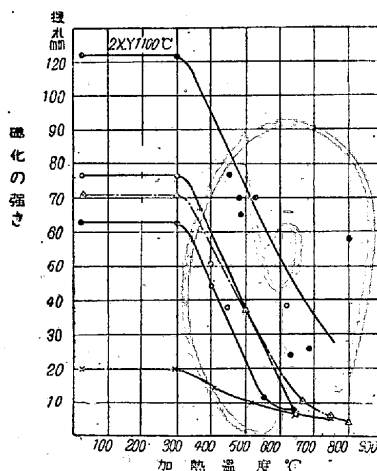
以上の結果によれば、Curie 點は酸化マンガンの多い X·2Y の 155°C から、酸化鐵が増加するに従つて高くなり、2X·Y で 295°C となつてゐる。然しこの Curie 點の變化することが、何を意味するかは未だ判然としない。酸化鐵のみの場合と考へられる磁鐵礦では、Curie 點が更に上昇して、50°C から 600°C 近い値を示す様である。

これ等の事實に就ては、更にマンガン以外の金屬酸化物と、酸化鐵との固體反應によつて生成される。強磁性化合物に就て研究すれば、幾分かとなるのではないかと考へられるので、かかる觀點から引續き實驗を行つてゐる。

7. 燒戻し處理と磁化の強さとの關係

第 17 圖に於て、2X·Y 1100°C の試料を 600°C 迄加熱して後、冷却した場合に、磁化の強さが、元の値に回復しないことを示してゐるが、これは高溫よりの徐冷によつて、強磁性を呈してゐた化合物が、變化したのではないかと考へられる。即ち 1100°C の如き高溫度にて、急冷することにより、1100°C に於て安定な組織が、急冷によつて、常溫迄持ち來たされたものが、再び相當の高溫度迄加熱されたので、平衡状態に移行する方向に變化を起したものはなからうか。若しさうであるならば、1100°C より急冷した試料を、800°C 位の溫度に長時間保持して後徐冷すれば 1100°C にて安定な組織も、亦分解してしまふであらうと思はれる。即ち一種の燒戻しを行ふことが出来る筈である。

かくの如き燒戻しの實驗結果を、第 21 圖に示してゐる。



第 21 圖

これ等は横軸に書いてある溫度に、2h 保持した後、100°C を 20mn の割合で冷却した場合に、その試料が、常溫で縦軸に示す磁化の強さを與へたことを表して居る。その時の磁場の強さは、502 ガウスである。この圖にて明かなを如く、300°C 以上

の燒戻處理によつて、磁化の強さは燒戻溫度の上昇に従ひ減少してゐる。これ等の測定は、第 1 圖で説明した測定装置で行つたのである。

第 21 圖に示す如く、 $2X \cdot Y$ 1100°C の試料は、焼戻處理によつて多少結果が揃はぬ點があるが、一般の傾向は十分現れてゐる。

8. 實驗結果の考察

以上の様に得られた結果から、酸化鐵と酸化マンガンの混合物が、固體反應に依つて、強磁性結合物の生ずる様子の大體を察することが出来る。

これを判り易い形に畫いて見たのが、第 22 圖の反應圖とも稱すべきものであつて、狀態圖の如く見えるが、狀態圖と考へるべきものではなく、唯以上の實驗結果を、一纏めに現すに便利な様に圖を畫いたもので、反應の様子を理解する助としたに過ぎない。

この圖は 600°C 迄は、酸化鐵と酸化マンガンは、未だ固體反應を起すことなく、混合物のまま存在することを示し、 600°C を過ぎた温度では、酸化鐵と酸化マンガンは固體反應を起して、その混合の割合によつて、 $2X \cdot Y$ 、或は $\alpha X \cdot Y$ 又は $X \cdot 2Y$ なる結合物と、 X 及 Y との混合物とより成ることを表す。 $2X \cdot Y$ が 990°C 以下の焙焼温度で、果して $X \cdot Y$ の場合の如く、 1000°C 以上の試料と、別個の結合物を生成するか否かは、未だ明かではないので、圖中にはその點は記入しなかつた。又 $2X \cdot Y$ と $X \cdot Y$ の間の組成の混合物にあつては、これ等兩者の結合物と、 X と Y との混合物となり、同様に $X \cdot Y$ と $X \cdot 2Y$ との間の組成の混合物にあつては、 $\alpha X \cdot Y$ と $X \cdot 2Y$ と X と Y との混合物よりなるものと思はれる。

$X \cdot Y$ なる組成の混合物を、 990°C 以上に加熱すれば、 $\beta X \cdot Y$ なる結合物と、 X と Y との混合物となり、更に

1100°C 以上の温度に、長く加熱すれば未だ反應しない X と Y とは、皆 $\beta X \cdot Y$ なる結合物となる。即ち圖にある $X' \cdot Y'$ 線は、この線以上の温度に加熱すれば、反應し得べき成分は、凡て反應し終ることを示す線である。このことは、第 9 圖及

第 11 圖から容易に

結論し得る所で、第 9 圖で $X \cdot Y$ の組成の磁化の強さが、 1100°C 以上の温度では、殆ど變化なく一定であることが

ら明瞭である。

又その他の組成のものに就ても、同様に説明し得る。云ひ換へれば、この圖は、上述の實驗結果を、單に書き表したものに過ぎない。

第 22 圖は、反應圖とも稱すべきものであるが、又第 7 節の焼戻し處理の結果をも説明するに役立つ。即ちこの圖を普通の狀態圖の如く見れば、急冷すると高温度で安定な組織が得られるが、この組織は焼戻處理に依つて分解するもの、と見ることが出来るからである。

以上述べたことは、主として磁性の測定から論じてゐるのであるから、X線分析その他の方法によつて、結晶構造その他の觀點から一層研究せねばならない。

IV 總 括

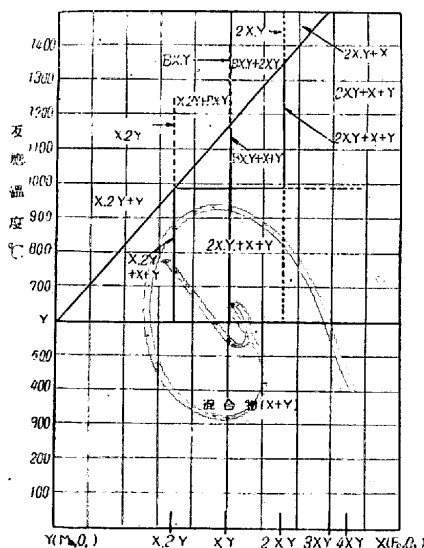
以上は酸化鐵と酸化マンガンの固體反應の機構を明かにせんとして行つた實驗の経過に就て報告したものであるが、その結果を總括すれば次の如くである。

1. 酸化鐵と酸化マンガンの混合物は 600°C 以上に加熱すれば強磁性結合物を生成する。
2. 強磁性結合物の磁性は、その焙焼温度、焙焼時間、酸化物間の混合の狀態、混合物の組成等によつて左右されるが、これ等の影響を詳細に研究した。
3. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_4$ より酸化マンガンの多い組成では、焙焼温度が或る値以上となると、反應結合物の磁化の強さが温度に殆ど無關係に一定となる。
4. 各組成の結合物に就て Curie 點を測定した。
5. 高温度よりの急冷によつて生成した強磁性結合物を更に 300°C 以上の温度で焼戻することにより、磁性を減少せしめることが出来る。
6. 反應による生成結合物には、少くも $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\beta\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_4$ の 4 種の結合狀態があると考へられる。
7. $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_4$ より $\beta\text{Fe}_2\text{O}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_4$ への移行は 990°C で起る。
8. 以上の結果から、酸化物間の反應を説明するに役立つ反應圖を畫くことが出来た。

本稿を終るに際し、當實驗中色々御指導頂いた秋田研究所長に深甚なる謝意を捧げ、併せて實驗中熱心な努力を拂はれた岩田俊郎、熊守君及千田良忠三君に對し衷心より謝意を表す。

文 獻

1) 例へば J.W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. XIII p905.
 2) Phy. Zeit. 39 (1938) 208.
 3) Z. Krist. 92 (1935) 136.
 4) Mitt. K.-W. Inst. 1933, Lfg. 12, 161.
 5) 700°C (天然産 Fe_2O_3) K. Honda and T. Sone: Sci. Rep. Tohoku 3(1914), 223: 550°C (人工製 Fe_2O_3), O. Bandish, Phil. Mag. 50(1925), 399: 800°C (天然産 Fe_2O_3) R.B. Sosman and J. C. Hostetter, Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1917, 930: 600°C (鞍山磁鐵礦) 長谷川熊彦及後藤有一: 鐵と鋼 19 (昭和 8 年), 617.



第 22 圖