

# B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO (R=Ba, Sr, Ca, Zn) 系 ガラスの磁気的性質

矢田部俊一\*・中村 秀樹\*\*・廣末 孝行\*\*\*  
平野 泰隆\*\*\*\*・横道 正克\*\*\*\*\*

The Magnetic Susceptibilities of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO (R : Ba, Sr, Ca, Zn)  
System Glasses

Shun-ichi YATABE, Hideki NAKAMURA, Takayuki HIROSUE,  
Yasutaka HIRANO and Masakatsu YOKOMICHI

## Abstract

The magnetic properties of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO (R : Ba, Sr, Ca, Zn) system of glasses were studied in this paper.

The glasses in this system were melted in electric furnace, about 1300°C, five hours.

The melted glasses were powdered into particles of 80 meshes by agate mortar.

The magnetic susceptibilities of the glasses were measured by Gouy method.

The results are as follows.

- 1) The magnetic susceptibilities are about  $10-30 \times 10^{-6} \text{ cm}^8 \text{ g}^{-1}$ , and are approximately equal to the susceptibility of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :  $20.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^8 \text{ g}^{-1}$  (18°C)
- 2) The susceptibilities are proportional to the contents of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol in glasses and don't depend on the contents and species of other components in glasses.

## 1. 緒 言

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するガラスは常磁性を有し、高い電気伝導度を有することが知られている。ガラスの磁化率の測定をガイ法で行ない、磁化率と組成との関係を考察した。

## 2. ガラス試料の製作

### 2・1 ガラスの組成

本実験に用いたガラスの組成を表1に示す。

Table 1-1 Composition of glasses in  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO (CaO) system (mol %)

| Glass No. | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO (CaO) |
|-----------|-------------------------------|--------------------------------|-----------|
| 1         | 75                            | 5                              | 20        |
| 2         | 70                            | 5                              | 25        |
| 3         | 65                            | 5                              | 30        |
| 4         | 60                            | 5                              | 35        |
| 5         | 55                            | 5                              | 40        |
| 6         | 70                            | 10                             | 20        |
| 7         | 65                            | 10                             | 25        |
| 8         | 60                            | 10                             | 30        |
| 9         | 55                            | 10                             | 35        |
| 10        | 50                            | 10                             | 40        |

\* 工業化学科

\*\* 早川ゴムKK

\*\*\* 山口県庁

\*\*\*\* 月星化成KK

\*\*\*\*\* 新山光石油KK

Table 1-2 Composition of glasses in

 $B_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $SrO$  system (mol %)

| Glass No. | $B_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $SrO$ |
|-----------|----------|-----------|-------|
| 1         | 75       | 5         | 20    |
| 2         | 60       | 5         | 35    |
| 3         | 55       | 5         | 40    |
| 4         | 70       | 10        | 20    |
| 5         | 55       | 10        | 35    |
| 6         | 50       | 10        | 40    |

Table 1-3 Composition of glasses in  
 $B_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $ZnO$  system (mol %)

| Glass No. | $B_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $ZnO$ |
|-----------|----------|-----------|-------|
| 1         | 65       | 5         | 30    |
| 2         | 60       | 5         | 35    |
| 3         | 55       | 5         | 40    |
| 4         | 55       | 10        | 35    |
| 5         | 50       | 10        | 40    |
| 6         | 45       | 10        | 45    |

## 2.2 試 料

本実験に用いた試料を下記に示す。これらは、すべて固体粉末、 $Fe_2O_3$  以外 1 級試薬。

$H_3BO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $ZnO$  および  $Fe_2O_3$  (戸田工業製 99.99%)

## 2.3 調 合

ガラス原料の調合計算は下記の如く定め、重量百分率で示す。

$$xB_2O_3-yFe_2O_3-zRO \quad (R=Ba, Sr, Ca, Zn)$$

$$x+y+z=100\text{mol}$$

$$B_2O_3 = \frac{x \times 2 H_3BO_3}{x \times 2 H_3BO_3 + y \times Fe_2O_3 + z \times RCO_3(ZnO)} \times 100$$

$$Fe_2O_3 = \frac{y \times Fe_2O_3}{x \times 2 H_3BO_3 + y \times Fe_2O_3 + z \times RCO_3(ZnO)} \times 100$$

$$R O = \frac{z \times R CO_3(ZnO)}{x \times 2 H_3BO_3 + y \times Fe_2O_3 + z \times RCO_3(ZnO)} \times 100$$

ここで、 $H_3BO_3$ ,  $Fe_2O_3$  および  $RCO_3(ZnO)$  はそれぞれの分子量を示す。

## 2.4 ガラスの溶融

ガラス原料約 80 g を調合し、ガラス乳鉢で十分混和したのち高アルミナルツボに入れ、炭化珪素発熱体を使用の電気炉中で加熱溶融し、とけたガラスをステン

レス板上に流してガラスを作った。

## 2.5 測定試料

ガラスをボールミルで粉碎し、標準フルイで 80 mesh 以上の粒度のガラス粉末にフルイ分け、これを測定試料とした。この試料を内径 10 mm の試験管に、高さ 8 cm (約 11g) になるように均一に詰めて測定する。

## 3. 磁化率の測定

### 3.1 磁 化 率

帶磁率 (磁化率)  $x_m$  は下式で定義される<sup>1)</sup>。

$$x_m = \frac{\mu}{\mu_0} - 1$$

ここで、 $\mu_0 / wbA^{-1} m^{-1}$ ; 真空の透磁率  
( $4\pi \times 10^{-7}$ )

$\mu / wbA^{-1} m^{-1}$ ; 物質の透磁率

さらに

磁場の強さ  $H/A m^{-1}$

磁 化  $M/A m^{-1}$

磁束密度  $B/wbm^{-2} = 10^{-4} T$

との間には下式が成立する。

$$H = \frac{B}{\mu} = \frac{B}{\mu_0} - M \quad (\text{rational system})$$

$$\therefore x_m = \frac{\mu}{\mu_0} - 1 = \frac{M}{H}$$

また質量帶磁率 (磁化率)  $x$  は下式で定義される。

$$x = \frac{x_m}{4\pi\rho} / cm^3 g^{-1} \dots \text{Irrational}^{(2)}$$

$$(x' = x_m / \rho \dots \text{national})$$

ここで  $\rho = g/cm^3$ ; 物質の密度

今、密度  $\rho/gcc^{-1}$ 、体積  $v/cc$  の物質を垂直方向におき、これに平行な磁束密度  $B$  を加えると、この物質に働く磁気的力  $F/\text{Newton}$  は、下式で与えられる。

$$F = -Nvm \frac{\partial B}{\partial Z}$$

ここで  $m/Jwb^{-1} m^{-2}$ ; 磁気モーメント

$N/m^{-3}$ ; この物質単位体積中に含まれる磁気モーメントの数

さらに磁化  $M$  と磁気モーメント  $m$  との間には下式が成立する。

$$m = NM$$

$$\therefore F = -Nvm \frac{\partial B}{\partial Z} = -4\pi w x \mu H \frac{\partial H}{\partial Z}$$

ここで  $W/kg$ ; 物質の質量

上式の磁気的力  $F$  に釣合う 分銅の質量を  $w/\text{kg}$  とすれば,

$$gw = 4\pi w \chi \mu H \frac{\partial H}{\partial Z}$$

ここに  $g/m\text{s}^{-2}$ ; 重力の加速度

$$gw \Delta Z = 4\pi w \chi \mu H \frac{\partial H}{\partial Z} \Delta Z$$

上式を資料の全長  $l/\text{m}$  にわたり積分すれば

$$\int_0^l gw dz = 4\pi w \chi \mu \int_{H_0}^H H dH$$

$$gwl = 4\pi w \chi \mu \frac{1}{2} (H^2 - H_0^2)$$

$$\therefore x = \frac{gwl}{2\pi\mu(H^2 - H_0^2)W}$$

$$= \frac{\mu gwl}{2\pi(B^2 - B_0^2)W}$$

$x$  は  $0(10^{-6})$  であるから  $\mu/\mu_0 - 1 = x \approx 0$

とみなして  $\mu = \mu_0$  とおくことができる。

$$\therefore x = \frac{\mu_0 g wl}{2\pi(B^2 - B_0^2)W} = k' \frac{wl}{W}$$

$$= \frac{gwl}{2\pi\mu_0(H^2 - H_0^2)W} = k' \frac{wl}{W}$$

ここに

$$k = \frac{g}{2\pi\mu_0(H^2 - H_0^2)}$$

$$k' = \frac{\mu_0 g}{2\pi(B^2 - B_0^2)}$$

故に  $x_0$  既知の物質の帶磁率を用いて  $k$  を求めれば、 $l$ ,  $\omega$ ,  $w$  を測定して、 $x$  未知の物質の帶磁率を求めることができる。磁場及び  $l$  を一定とすれば、

$$\frac{x}{x_0} = \frac{\omega/W}{\omega_0/W_0} \quad (2 \cdot 1)$$

### 3・2 操 作

標準試料として塩化マンガンを用い、これを乾燥粉碎し、試験管に密にしかも均一に詰める。試料の体積は當時  $6 \text{ cm}^3$  とし質量を測定しておく。これをグイ天秤より木綿糸でつり、試験管が鉛直になるよう下に鉛のおもりをつるす。管の中央部がほぼ磁場最大の位置になるように木綿糸の長さを調節する。常磁性磁化率が大きい試料の場合には、磁場をかけたときに試験管が磁極に引きつけられて接触することがあるから、注意が必要である。位置が決定したら、この位置で磁場がないときの全質量を測定する。次に電磁石に  $4 \text{ A}$  の電流を流し、飽和磁化になるように磁場を増加させ、この状態で再び質量を測定する。磁場が零のときと、磁場が  $H_1$  を加えたときとの質量差を測定する。

標準試料  $MnCl_2$  の磁化率は、 $x = 107.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}(24^\circ\text{C})$  である。次にガラス粉末試料を試験

管に密に、均一に詰める。

以後の操作は塩化マンガンの場合と同様である。

以上の測定値より (2・1) 式を用い、試料の磁化率  $x$  が求められる。

### 4. 実 験 結 果

ガラス試料の磁化率  $x(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$  を Table 2~5 に示す。

Magnetic susceptibility of glass  $x$

Table 2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO system

| Glass No. | $x \times 10^6 (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$ |
|-----------|--|
| 1         | 15.17                                      |
| 2         | 14.27                                      |
| 3         | 13.76                                      |
| 4         | 13.41                                      |
| 5         | 11.59                                      |
| 6         | 22.40                                      |
| 7         | 23.29                                      |
| 8         | 20.40                                      |
| 9         | 19.53                                      |
| 10        | 19.68                                      |

Table 3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO system

| Glass No. | $x \times 10^6 (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$ |
|-----------|--|
| 1         | 16.69                                      |
| 2         | 13.91                                      |
| 3         | 14.54                                      |
| 4         | 26.06                                      |
| 5         | 25.68                                      |
| 6         | 24.99                                      |

Table 4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO system

| Glass No. | $x \times 10^6 (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$ |
|-----------|--|
| 1         | 17.96                                      |
| 2         | 17.23                                      |
| 3         | 16.34                                      |
| 4         | 15.88                                      |
| 5         | 16.54                                      |
| 6         | 26.31                                      |
| 7         | 25.35                                      |
| 8         | 26.88                                      |
| 9         | 27.73                                      |
| 10        | 26.87                                      |

Table 5  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  system

| Glass No. | $x \times 10^6 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$ |
|-----------|---|
| 1         | 15.99                                       |
| 2         | 15.06                                       |
| 3         | 16.25                                       |
| 4         | 29.44                                       |
| 5         | 26.76                                       |
| 6         | 26.52                                       |

## 5. 考 察

## 5・1 磁化率と組成との関係

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  の mol によって磁化率が影響されることを考慮して  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5 mol と 10 mol の場合の各ガラスの磁化率の平均値の等磁化率曲線および磁化率と  $\text{RO}$  mol との関係をそれぞれの系について、Fig. 1～4に描いた。

1)  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  系

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  5 mol の場合、10 mol の場合、ともに等磁化率曲線は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の等 mol 線に沿って描かれる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5 mol では、 $\text{B}_2\text{O}_3$  mol に比例している。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10 mol では、 $\text{B}_2\text{O}_3$  65 mol 附近で極小値をもっている。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10 mol の磁化率は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5 mol の場合の約1.5倍となっている。

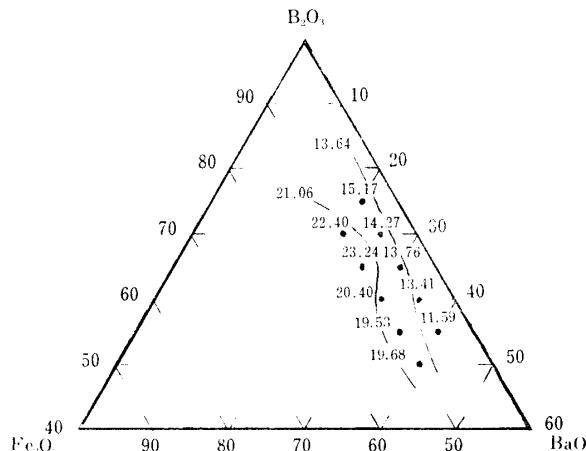


Fig. 1-1 Magnetic susceptibility  $x \times 10^6 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  of glass in system of  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$

2)  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  系

6種のガラスしか測定していないので、明確に言えないが、等磁化率曲線は大略  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の等 mol 線に沿って描かれる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10 mol では、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の mol の減少に伴なって磁化率も減少している。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10 mol の磁化率は、5 mol の場合の約1.7

倍となっている。

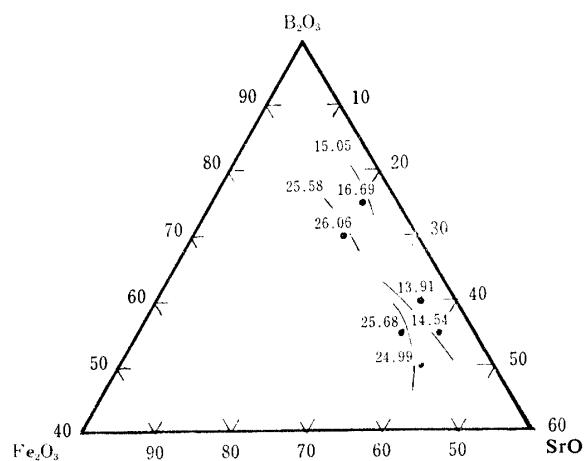


Fig. 2-1 Magnetic susceptibility  $x \times 10^6 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  of glass in system of  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SrO}$

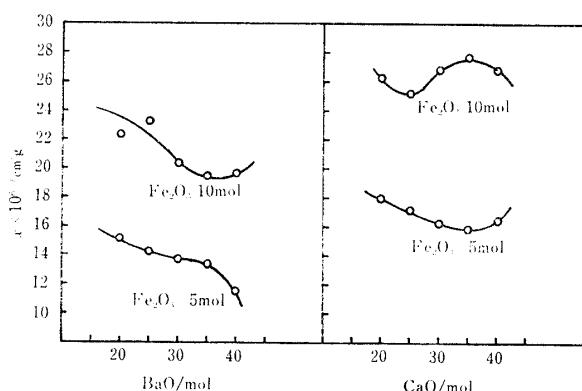


Fig. 1-2

Relation between suscept  
ibility and mol of BaO in  
 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  system

Fig. 2-2

Relation between suscept  
ibility and mol of CaO in  
 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  system

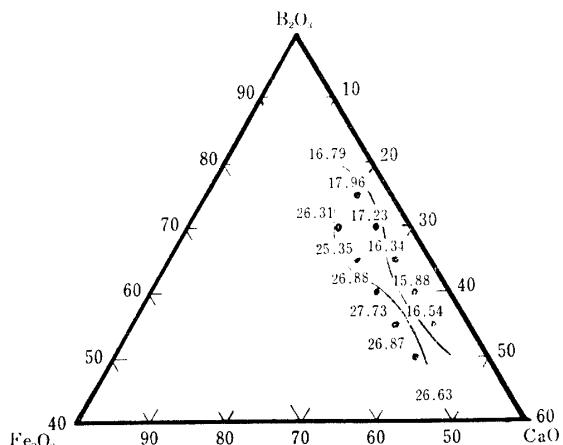
3)  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  系

Fig. 3-1 Magnetic susceptibility  $x \times 10^6 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  of glass in system of  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

等磁化率曲線は、等 mol 線に沿って描かれる。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 mol では、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 mol で極小値をもち、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 mol では、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65 mol で極小値、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 55 mol で極大値をもつてゐるのが、特徴である。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 mol の磁化率は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 mol の場合の約1.6倍となつた。

#### 4) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 系

等磁化率曲線は、ほぼ等 mol 線に沿って描かれる。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 mol の場合、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 mol で極小値をもち、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 mol の場合、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の mol の減少に伴なつて磁化率も減少してゐるのが特徴である。なお、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 mol の磁化率は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 mol の場合の約1.7倍となつてゐる。

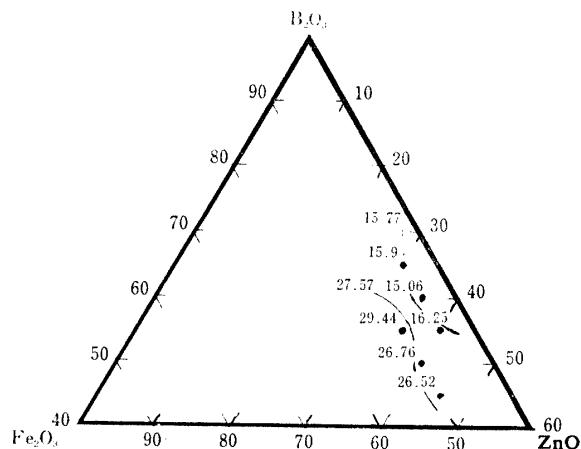


Fig. 4-1 Magnetic susceptibility  $x \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  of glass in system of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO

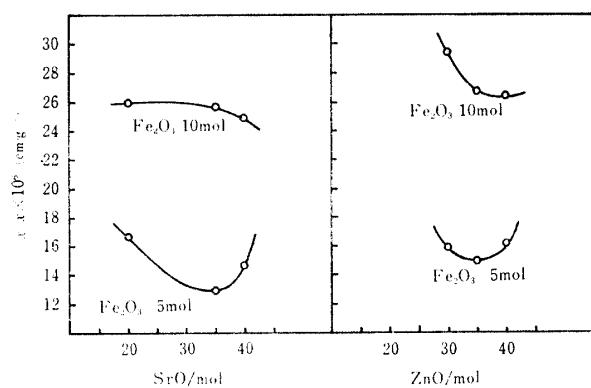


Fig. 3-2

Relation between susceptibility and mol of SrO in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO system

Fig. 4-2

Relation between susceptibility and mol of ZnO in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO system

## 6. 結 言

磁化率と組成との関係については、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の等 mol 線に沿つて、大略等磁化率曲線が描け、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含有するガラスの磁化率は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の mol に大きく依存し、組成の他の成分、その含有量に依らないことがわかつた。磁化率の値は、10~30  $\times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の磁化率  $20.6 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (18°C) に大略等しいのは、ガラス中で Fe が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の型として存在していることを意味すると思われる。

## 参 考 文 献

- 1) Manual of symbols and terminology for physics chemical Quantities and unit I.I.P.A.C. (Butter worth) (1969) P. 5
- 2) 化学便覧、基礎編Ⅰ 丸善 (1966) P. 1168

(昭和49年3月26日受理)