



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	北海道産砂鉄の性状並に化学組成に関する研究（第2報）
Author(s)	平社, 敬之助; Hirakoso, Keinosuke; 田中, 時昭 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 15, 235-265
Issue Date	1956-12-18
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40595
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_235-266.pdf



北海道産砂鉄の性状並に化学組成 に関する研究 (第2報)

平 社 敬 之 助

田 中 時 昭

栗 原 二 郎

(昭和31年9月30日受理)

Fundamental Studies on Structure and Composition of Titaniferous Iron Sands in Hokkaido (Report II)

Keinosuke HIRAKOSO

Tokiaki TANAKA

Jiro KURIHARA

Abstract

In connection with the establishment of the most effective method for treating titaniferous iron sands in Hokkaido, fundamental studies were made to enlighten the form of titanium in these iron sands by microscope, roasting test, X-ray analysis, thermomagnetic separation and chemical analysis. The results obtained are as follows.

From microscopic features titaniferous magnetite in Hokkaido may be classified into following two types.

- a) titaniferous magnetite showing homogeneous structure
- b) titaniferous magnetite showing Widmannstätten structure

In order to determine the form of titanium in magnetite of "a" type, synthesis of samples of the FeO-TiO_2 series and their X-ray analysis were made.

These examination revealed the presence of different compounds FeTi_2O_5 and ulvöspinel (Fe_2TiO_4) besides ilmenite (FeTiO_3) in this system.

And also these X-ray measurements showed that the ulvöspinel was cubic of inverse spinel structure analogous to magnetite and its cell dimension was 8.533 Å.

As a result of the experiments on synthesized samples in the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ series, it was ascertained that solid solution was complete between Fe_3O_4 and Fe_2TiO_4 and their cell dimensions increased linearly in proportion to the amount of ulvöspinel in solid solution from 8.389 Å of pure magnetite to 8.533 Å of ulvöspinel.

As to magnetic intensity of the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ series, it was found from the measurements by magnetic balance that saturation magnetization of this system decreased linearly with increasing the amount of Fe_2TiO_4 in Fe_3O_4 and gave good agreement with the theoretical curve.

X-ray study of the other compound FeTi_2O_5 showed that this compound gave diffraction patterns fairly agreed in ferric titanate Fe_2TiO_5 .

It is, therefore, clear that the compound FeTi_2O_5 has the same crystal structure as ferric titanate. This result suggests that solid solution is possible between these two compounds. It is interesting fact that oxidized magnetic ilmenite $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{TiO}_2$ discussed in previous report can be regarded as the mixture of FeTi_2O_5 and Fe_2TiO_5 as for chemical composition.

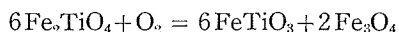
X-ray identification on the roasted products of this compound FeTi_2O_5 showed that free rutile and hematite were formed when roasted in air at 800°C and these compounds changed to ferric titanate Fe_2TiO_5 and free rutile above 900°C .

The results of the experiments above described suggest that titanium may be present in magnetite of "a)" type as solid solution of Fe_3O_4 and Fe_2TiO_4 .

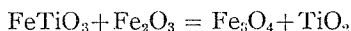
However, as the results of various experiments carried out on carefully selected natural magnetites in Hokkaido it is concluded that these magnetites cannot be regarded as the solid solutions of the Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 series, but as the solutions of small FeTiO_3 in Fe_3O_4 .

Although Widmannstätten structure in magnetite of "b)" type has been generally interpreted to consist of ilmenite hitherto, but in our experiments the same structure was obtained by heating titaniferous magnetite and also pure magnetite in air. By X-ray analysis the lamellar in the Widmannstätten structure of this roasted titaniferous magnetite was confirmed to be α - Fe_2O_3 , in which a small amount of ilmenite was dissolved.

From the roasting test on synthesized samples in the Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 series, however, the presence of ilmenite has been detected. By heating synthesized ulvöspinel in air at 600°C for 1 hr, Widmannstätten structure was obtained and presence of intergrown ilmenite was confirmed by X-ray or other means. This facts, therefore, showed that following reaction had been taken place.



At temperatures 700° and 800°C for 1 hr, iron and titanium in air-roasted products changed to rutile and hematite. The formation of free rutile may be considered to be due to the following reaction.



The free energy change for this reaction was calculated and it was found that this reaction was possible theoretically.

Further, from oxidizing roasting of titaniferous magnetite at the Fe_3O_4 side of Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 series, the formation of intergrown hematite was observed. The presence of intergrown ilmenite, however, was not detected.

To summarize, it may be said that at least three cases may be considered on formation of Widmannstätten structure in titaniferous magnetite. The first case is secondary oxidation of titaniferous magnetite in nature and the formation of intergrown hematite can be expected in which small amount of ilmenite was dissolved. The second case is secondary heating of magnetite containing ilmenite as a state of super-saturated solid solution in nature. From these magnetite the formation of intergrown ilmenite can be expected. The last case is secondary oxidation of ulvöspinel and intergrown ilmenite is also formed in this case.

目 次

1. 緒 言	3
2. 北海道産磁性砂鉄の顕微鏡組織	3
3. FeO-TiO ₂ 系人工砂鉄に関する研究	6
4. 北海道産磁性砂鉄中の均質砂鉄中に含有されているチタンの存在状態	10
a) Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ TiO ₄ 系人工砂鉄	10
b) Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ TiO ₄ 系人工砂鉄の磁性	11
c) 天然産 magnetite 中のチタンの存在状態	13
5. ヴィドマンステッテン組織を有する磁性砂鉄中のチタンの存在状態	17
a) magnetite の酸化焙焼とヴィドマンステッテン組織	17
b) Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ TiO ₄ 系人工砂鉄の酸化焙焼とヴィドマンステッテン組織	21
6. 結 論	29
参 考 文 献	31

1. 緒 言

北海道に於ける砂鉄資源は広大なる埋蔵量を有しチタンの含有量も相当多く、我国に於ける重要なチタン資源と考えられる。然るに、此等資源の有効利用に対する研究は従来余り行われていない。斯る現状から本研究は前報に引続き、主として噴火湾沿岸産磁性砂鉄中のチタンの存在状態を明らかにし、以て北海道産砂鉄処理法確立の基礎的指針を得んとしたものである。

2. 北海道産磁性砂鉄の顕微鏡組織

実験に供せる試料は北海道各地産砂鉄のクロケット精鉱を約 600 gauss の磁場に於いて磁選して得られた着磁部分である。研磨せるままのものは其の組織より均質組織を有するもの及び所謂ヴィドマンステッテン組織を示すものの二つに分類する事が出来る。

この中均質砂鉄は磁性部分の殆んど大部分を占めている。研磨面は稍々円味を帯びたもの多く、晶面の発達せるものは極僅かである。視野に於ける色彩は各粒いずれも殆んど同様で、磁鉄鉱に酷似し淡褐色を帯びた白色である。包裹鉱物の多くは透明鉱物であるが、其の数はオホーツク海沿岸産のものに比して少なく、形も不規則である。又腐蝕剤として濃塩酸を用い 20 秒腐蝕を行なつたが、殆んど大部分の砂鉄には何等の変化も認められなかつた。(Fig. 1 参照) 唯茲に注目すべきは、極く僅かの砂鉄粒に於いて容易に腐蝕されて研磨面が著しく粗雑になるものが認められた。(Fig. 2 参照) 此等の粒子は水素による還元焙焼に於いて他の粒子よりも容易に還元されて、金属鉄となることから考えてチタン含量の特に低い magnetite と考えられる。

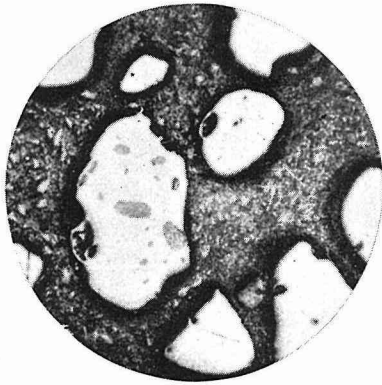


Fig. 1-1. Magnetite from Kuroiwa.
Sample was etched with conc.
HCl for 20 sec. $\times 80$

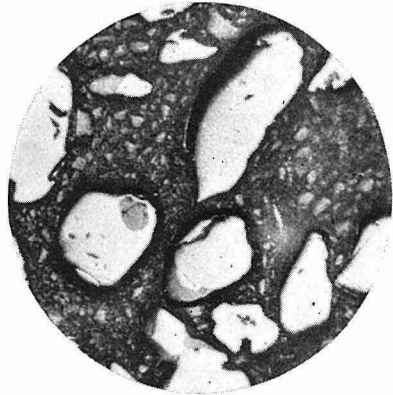


Fig. 1-2. Magnetite from Nakanosawa.
Sample was etched with conc.
HCl for 20 sec. $\times 80$



Fig. 1-3. Magnetite from Kunnui.
Sample was etched with conc.
HCl for 20 sec. $\times 80$

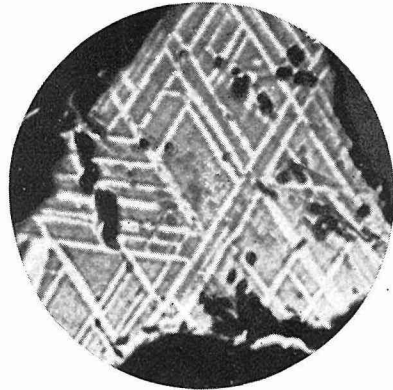


Fig. 1-4. Widmannstätten structure
in magnetite from Kunnui.
 $\times 200$



Fig. 1-5. Magnetite from Murooran.
Sample was etched with conc.
HCl for 20 sec. $\times 80$

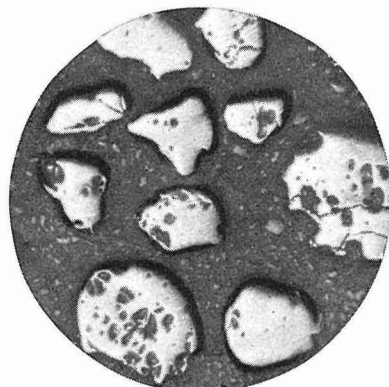


Fig. 1-6. Magnetite from Ranto.
Sample was etched with conc.
HCl for 20 sec. $\times 80$



Fig. 1-7. Magnetite from Shirikishinai. Sample was etched with conc. HCl for 20 sec. $\times 80$

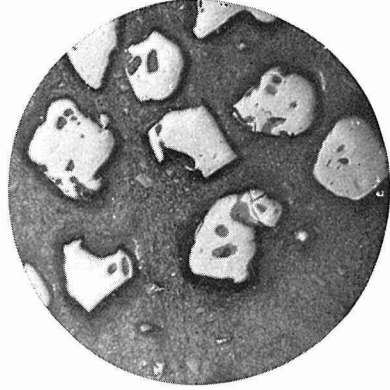


Fig. 1-8. Magnetite from Samani. Sample was etched with conc. HCl for 20 sec. $\times 80$

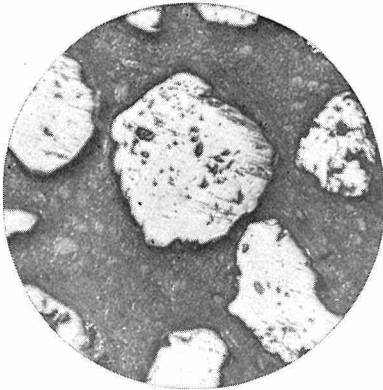


Fig. 1-9. Magnetite from Yagumo. Sample was etched with conc. HCl for 20 sec. $\times 80$

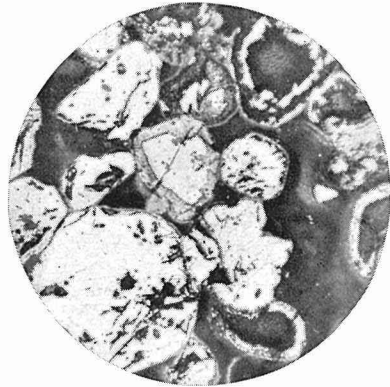


Fig. 1-10. Magnetite from Hobetzu. Sample was etched with conc. HCl for 20 sec. $\times 80$



Fig. 2. Magnetite from Kunnui. Sample was etched with conc. HCl for 20 sec. $\times 80$

3. FeO-TiO₂ 系人工砂鉄に関する研究

均質 magnetite 中のチタンの存在状態に関しては従来 ilmenite が magnetite 中に固溶せるものと考えられていたが、結晶形から云つて ilmenite は rhombohedral に属し、これに対して magnetite は cubic type に属する inverse spinel 型の鉱物である。従つて相互溶解度は小さいことが予想される。これに対して J. Grive 及び J. White¹⁾ の FeO-TiO₂ 系の平衡状態図によれば Fig. 3 から明らかな如く FeO と TiO₂ 間の化合物として ilmenite の外に orthotitanate と見られる Fe₂TiO₄ なる組成を有する化合物の存在を認め、しかも V. M. Goldschmidt²⁾ は此化合物に相当するものとして ulvöspinel なる鉱物を挙げ、人工 Fe₂TiO₄ が結晶形、格子常数等の性質に於いて magnetite に酷似することを指摘した。従つて若しも斯様な化合物の存在が事実とすれば magnetite と此鉱物は同形なる故相互溶解が可能であり、従つて上述の噴火湾沿岸産の均質組織を有する含チタン magnetite は当然 Fe₂TiO₄-Fe₃O₄ 系の固溶体鉱物と考えるのが妥当の様に思われる。

それ故 FeO-TiO₂ 系の砂鉄に ilmenite の外 Fe₂TiO₄ なる化合物が存在するかどうか、又存在するとすれば如何なる結晶形に属するかを調べる為、人工試料に就き顕微鏡試験及び X 線廻折試験を実施した。

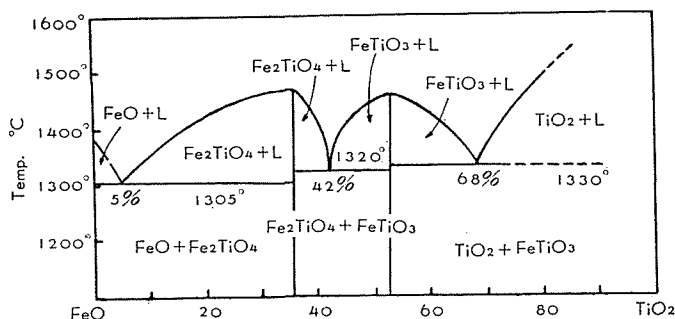


Fig. 3. The phase diagram of the FeO-TiO₂ system
(After J. Grive & J. White)

実験に供せる試料は純粋な Fe₃O₄ 金属鉄及び TiO₂ を適量瑪瑙の乳鉢にて良く粉碎混合せる後小型磁製坩堝に装入し、分光分析用炭素棒及び 12 KVA 変圧器を使用し、アークにより粉体の一部を試料中に埋めながら熔融して調製した。尚 X 線廻折試験に際しては粉碎後ノレルコのガイガー計数管式 X 線廻折装置を用い廻折線を調べた。Fig. 4 は其の実験結果を示したものである。

此等廻折線より明かな如く FeO と ilmenite 間には FeO 及び FeTiO₃ のいずれにも属さない新たな廻折線が見られ、しかも組成的には Fe₂TiO₄ を中心として FeO 側では FeO の廻折線、又 ilmenite 側では FeTiO₃ の廻折線が同時に現われ且つ Fe₂TiO₄ に相当する組成では新しい廻折線のみしか現われていない。以上の実験事実は FeO-FeTiO₃ 間に Fe₂TiO₄ なる組

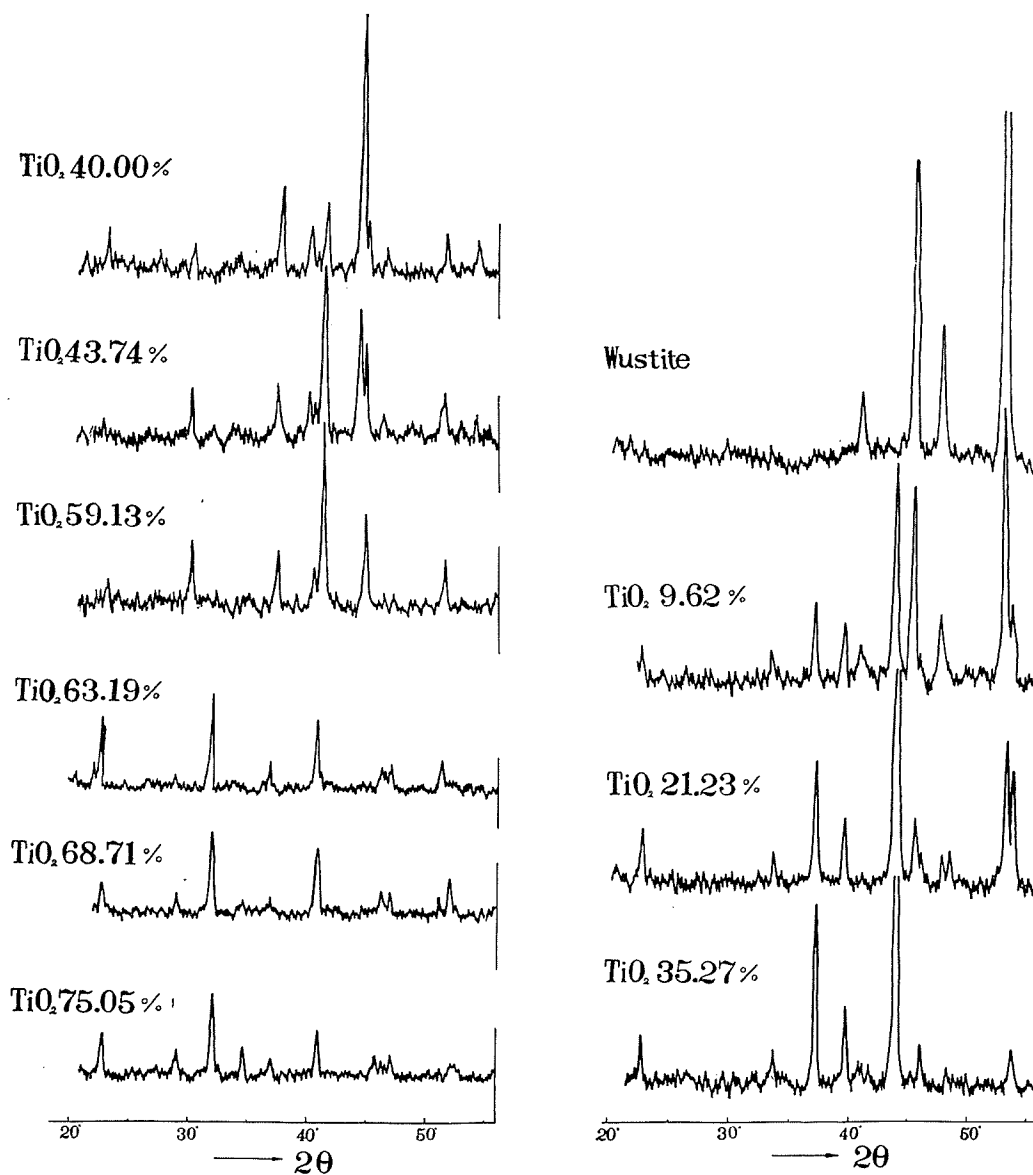


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of synthesized samples of FeO-TiO₂ series.

Conditions: by "Norelco" X-ray geigercounter spectrometer with Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning 2°/min.

成を有する化合物の存在する事を示すものである。更に Fe_2TiO_4 の結晶系に就いては、得られた廻折線より廻折角 θ を求め $\sin^2\theta$ を計算して其の比をとると Table 1 より明らかな如く、簡単な整数比を為しており明らかに cubic type の結晶系に属することが知られ、又 magnetite の廻折線との比較に於いても Fe_2TiO_4 のそれは magnetite の廻折線を low angle 側にずらせたものと一致することからも、magnetite と全く同様な結晶系に属することが分る。

Table 1. X-ray diffraction data for the artificial ulvöspinel.

No. of diffraction line	Intensity	$\sin^2\theta$	Σh^2	(hkl)	$\frac{\sin^2\theta}{\Sigma h^2}$
1	W	0.4117	32	440	0.0129
2	M	0.3473	27	511	0.0129
3	W	0.3088	24	422	0.0129
4	W	0.2057	16	400	0.0129
5	WW	0.1545	12	222	0.0129
6	S S	0.1414	11	311	0.0129
7	M	0.1027	8	220	0.0128

更に前掲の FeO-TiO_2 系平衡状態図によれば FeO-rutile 間の化合物としては ulvöspinel と ilmenite のみで、これ以外の化合物は存在しないが More, C. H. & H. Singurdson³⁾ 及び西村, 久島, 森山及び千田の研究⁴⁾によれば ilmenite と rutile 間に $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2 (\text{FeTi}_2\text{O}_5)$ なる化合物の存在を報告している。従つて斯る組成を有する化合物が生成するかどうかを検する為、人工 FeO と高純度 (TiO_2 anatase 型) を種々の割合に混合し、真空中にて 1250°C 3 時間焙焼せる試料に就いて X 線廻折試験を行なつた所 Fig. 4 の実験結果を得た。此等廻折線から FeTi_2O_5 の組成に相当する試料に ilmenite 及び rutile とは異なつた新しい廻折線が現われており、此組成以上に TiO_2 が増加せる試料では遊離の rutile の線が認められた。従つて FeO-TiO_2 (rutile) 二元系では ilmenite と rutile 間に FeTi_2O_5 なる化合物相が存在することになる。



Fig. 5. Synthesized compound FeTi_2O_5 . $\times 80$

尚 FeTi_2O_5 を顕微鏡下で観察すると Fig. 5 の写真にも示す如く magnetite 或は ilmenite に比較して著しく暗い特徴を示す。

又此化合物の結晶系に就いては Table 2 に掲げた X 線廻折データの比較からも明らかな如く、 FeTi_2O_5 は前報⁵⁾にて報告の Fe_2TiO_5 と殆んど一致した廻折線を与えることから Fe_2TiO_5 と同一の結晶系に属することが予想される。

今 FeTi_2O_5 と Fe_2TiO_5 を分子式の上から比較すると金属原子及び酸素原子の結合数は夫々 3 及び 5 で共に一致する。しかも FeTi_2O_5 は Fe_2TiO_5 中の 2 箇

Table 2. Comparison of X-ray diffraction data for $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$		$\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$	
I	d/n	I	d/n
S	4.89	S	4.89
S S	3.48	S S	3.49
S	2.75	S	2.77
W	2.45	WW	2.45
WW	2.41	W	2.42
W	2.22	M	2.24
WW	2.20	W	2.20
W	1.97	M	1.98
W	1.87	W	1.86
W	1.54	WW	1.55
W	1.53	WW	1.54

の ferric イオンを夫々一原子の ferrous とチタニウムイオンで置換したものに相当する。斯かる関係は後述の Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 系或は FeTiO_5 - Fe_2O_3 系に於いても認められ、しかも各系の両端化合物が同一の結晶形を有し且つ相互に全域又は部分的に可成大きい溶解度を有することから考えて、 Fe_2TiO_5 - FeTi_2O_5 系に於いても相互溶解区域が存在することが予想される。然も、前報に於いて報告した ilmenite の酸化焙焼の際得られる強磁性焙焼産物 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{TiO}_2$ は Fig. 6 に示す如く、組

成的には Fe_2TiO_5 - FeTi_2O_5 系の砂鉄とも看做し得るから、此系に対しては帯磁性砂鉄の出現も予想されるが詳細に就いては現在研究中である。

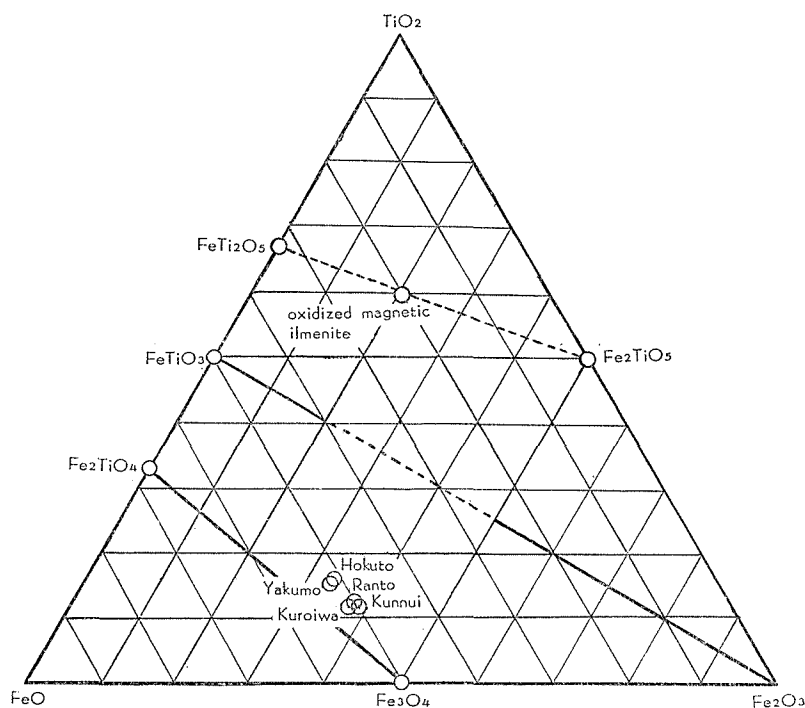
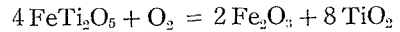


Fig. 6. Chemical composition of oxidized magnetic ilmenite and of iron sand concentrates from Kunnui, Yagumo, Hokuto, Ranto and Kuroiwa in Hokkaido, represented on FeO - Fe_2O_3 - TiO_2 diagram in mol per cent.

更に興味ある現象はこの化合物を空気中にて酸化焙焼せる際に起る反応生成物及び反応に就いてである。斯る化学的熱処理をせる試料に就いての X 線廻折試験結果によれば、800°C にて 1 時間焙焼せるものでは rutile の線が急激に発達し、同時に $\text{Fe}_2\text{O}_3(a)$ の廻折線も存在する事が明らかになった。(Fig. 7 参照) 従つて此段階では $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ は空気中の酸素と次の反応を

起している事が考えられる。



又 900°C にて 1 時間焙焼せる場合には rutile と $\text{Fe}_2\text{O}_3(a)$ の廻折線は 800°C に比し著しく弱まり、これに対して ferric titanate (Fe_2TiO_5) が強く現われ始める。これは上記の反応により形成された free の rutile と $\text{Fe}_2\text{O}_3(a)$ 間に $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_5$ なる反応が起ることが考えられるが、此反応の進行には前報に於いて述べた如く 900°C 以上の焙焼温度が必要である為 800°C では殆んど反応しなかつたものが、焙焼温度の上昇により Fe_2TiO_5 化せるものと考えられる。

尚焙焼温度が 1000°C になると FeTi_2O_5

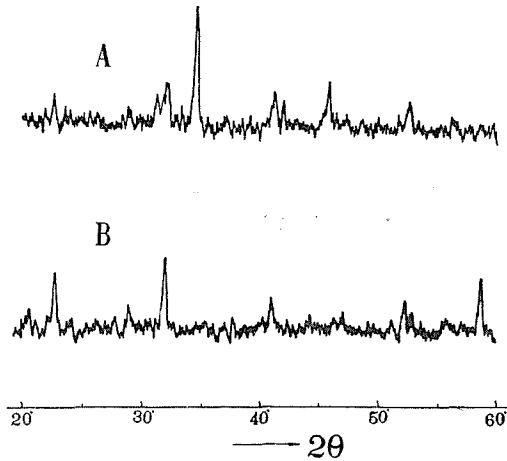


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of synthesized FeTi_2O_5 and its roasted product.
A : roasted product obtained by heating synthesized FeTi_2O_5 in air at 800°C for 1 hr.
B : synthesized FeTi_2O_5 .

中の ferrous は殆んど全部酸化されて ferric に変わり、更にこれが rutile と反応して $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 化し、これに対して過剰に存在する TiO_2 は free の rutile として残留する事が予想されるが、実際の廻折線に於いてもこれと一致した結果が得られた。

4. 北海道産均質磁性砂鉄中のチタンの存在状態

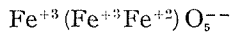
(a) Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 系人工砂鉄

前項の実験から FeO - FeTiO_3 間には Fe_2TiO_4 なる組成を有する化合物の存在が確認された。しかも此化合物が magnetite と同形の spinel 型の結晶構造を有することから云つて Fe_3O_4 と Fe_2TiO_4 の相互溶解度は可成大きいことが予想される為、前述の方法と同様の方法によつて Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 系の人工試料を調製し、顕微鏡試験及び X 線廻折試験によつて其の溶解度を調べた所此系では全域に渡つて固溶体を形成することが判明した。猶此等廻折線から各固溶体の格子常数を求め、これを ulvöspinel の mol % に対して plott して見ると Fig. 8 の如くなり、両者の間には直線関係が存在し格子常数は pure な magnetite の 8.389 Å より Fe_2TiO_4 の 8.533 Å 迄直線的に変化することが分つた。

(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 系人工砂鉄の磁性

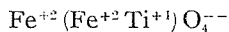
magnetite 中にチタンが固溶した場合チタンの固溶量によつて磁性が如何に変化するかは、砂鉄の磁力選鉱によるチタン濃取とも関係ある為極めて重要な問題である。それ故人工的に合成せる $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 系の砂鉄に就いて磁性の測定を実施しチタン含量との関係を調べて見た。

純粋な magnetite は spinel 型の結晶構造を持つた鉱物で原子半径の大きな酸素イオンは接近して稠密立方格子を形成し、其の間隙に原子半径の小さい鉄イオンが位置している。而して鉄イオンの位置には4個の酸素イオンによつて正四面体的に囲まれた(8f)なる位置と、6個の酸素イオンによつて正八面体的に囲まれた(16c)なる2種の異なる位置があり、magnetite では Fe^{+3} 及び Fe^{+2} イオンが次の如く配列されていることが明らかにされている。

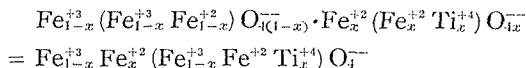


但し括弧内は(16c)の位置を又左端は(8f)の位置をあらわす。

これに対して後述する如く、人工的に合成せる ulvöspinel は磁性を殆んど有しない事に基づいて、この結晶構造を magnetite と同様 inverse spinel type の結晶構造を持つものとして、 Fe^{+2} を(8f)と(16c)位置に各1個づつ Ti^{+3} を(16c)位置に配列すると ulvöspinel は次式であらわすことが出来る。



従つて今 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 系の固溶体型砂鉄中の Fe_2TiO_4 の分子率を x とすれば固溶体の組成及び結晶構造は次の如くなる。



それ故 Fe^{+3} の磁気能率を $5\mu_B$ とすれば Fe^{+2} 及び Ti^{+3} のそれは夫々 $4\mu_B$ 及び 0 となるから、分子飽和磁気能率 N は

$$N = 5(1-x)\mu_B + 4\mu_B - 5(1-x)\mu_B - 4x\mu_B$$

$$\therefore N = 4\mu_B(1-x)$$

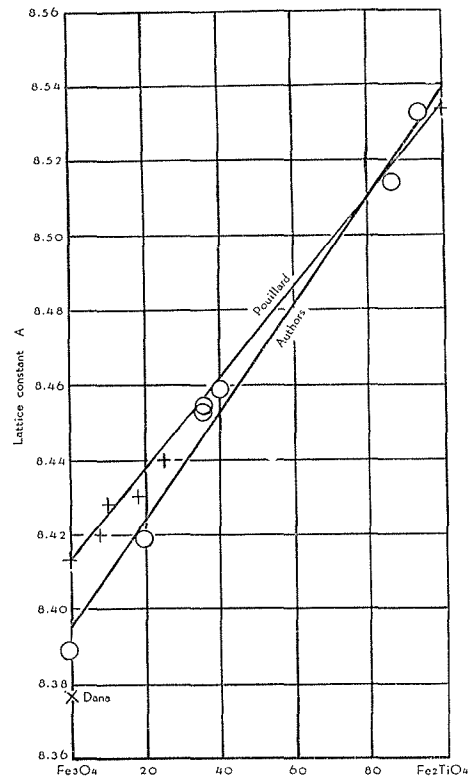


Fig. 8. Lattice constant of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ system as dependent on the content of Fe_2TiO_4 .

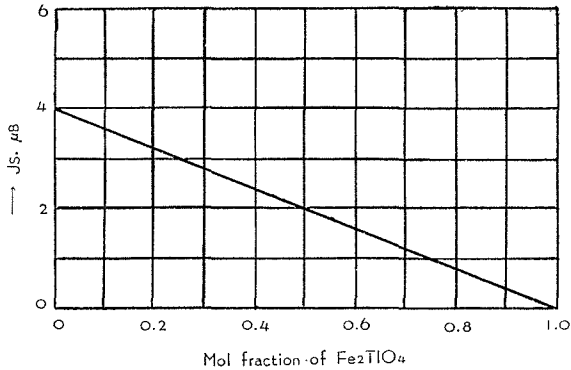


Fig. 9. Theoretical intensity of saturation magnetization of titanomagnetites as dependent on the contents of Fe₂TiO₄.

となりこれを図示すれば Fig. 9 が得られる。図中の直線は前述の構造式に於いて x の総ての範囲内に於いて (8f) と (16c) 間の相互作用のみが存在すると仮定した場合の理論曲線である。即ち強磁性 magnetite 中に Fe₂TiO₄ を固溶せしめた場合には磁性の増加は期待出来ず、逆に減少することが理論的に云い得る。

以上の理論的考察から実際に Fe₃O₄-Fe₂TiO₄ 系に於いてチタン含量が増加した場合、磁性が減少するかどうか

を検する為 magnetite-ulvöspinel 系の人工砂鉄に就いて磁化の強さを測定した。

実験装置としては Fig. 10 に示すように electromagnet に電流を通ずることにより pole piece 間に磁場を形成せしめ、磁場の勾配が最大と看做される附近に内径 4 mm, 高さ 10 mm の大きさを有する硬質ガラス製の basket を懸垂し、これを化学天秤を改良せる磁気天秤の一方の桿に連結する。又天秤の他方の桿には同心二重コイルを附属せしめた。この二重コイルの一方は固定コイルで、これには常に一定の電流を通して置く。今磁石を励磁すると試料には力が作用し basket は垂直方向に移動する。試料の位置する点に於ける磁場の強さを H , 試料の体積を v , 磁化の強さを J とすれば、此試料に作用する垂直方向の力 F_x は次式に依つて与えられる。

$$F_x = vJ \frac{\partial H}{\partial x}$$

それ故試料の質量を m , 単位質量当りの磁化の強さを σ であらわせば

$$F_x = m\sigma \frac{\partial H}{\partial x}$$

従つて最初の位置を常に同一位置に保持し且つ磁石の電流を一定にすれば、磁化の強さ σ は試料の質量及びこれに作用する力 F_x を測定することにより求めることが出来る。本実験に於いては飽和磁化の強さ測定の為 $H=2400$ Oe で測定を実施した。又試料に作用する力 F_x は天秤の指針の上部に取りつけた mirror とその前方におかれた lamp scale によつて試料の移動を scale 上に拡大して読取り、更に可動コイル中を流れる電流の大きさを加減して傾斜せる鏡を原位置に戻す為に要した電流を以つてあらわした。そしてこの値を試料の質量で除したものをもつて飽和磁化の強さ σ_s の相対的な値とした。

実験結果を図示すれば Fig. 10 の如くなる。図より明らかな如く Fe₃O₄-Fe₂TiO₄ 系人工試

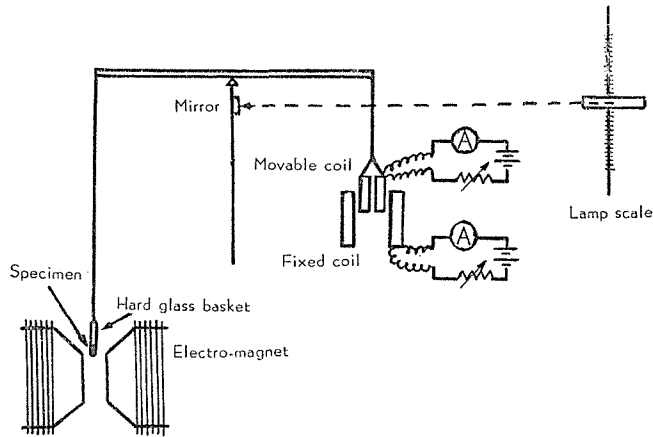


Fig. 10. Schematic view of the apparatus used for magnetic measurement.

料の飽和磁化の強さ σ_s は純粋の magnetite が最高で、固溶 Fe_2TiO_4 の量が増加するにつれて直線的に減少し前述の理論曲線とよく一致することが判明した。

尚 ulvöspinel の磁性に関しては P. Ramdohr⁽⁶⁾ の報告によれば強磁性体なる事が報告されているが、上述の実験からも明らかな如く人工的に合成せる ulvöspinel は殆んど磁性を有しない。

(c) 天然産 magnetite 中のチタンの存在状態

以上の諸実験結果から均質組織を示す含チタン magnetite は $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 系の砂鉄、即

ちチタンは Fe_2TiO_4 と magnetite の固溶体として存在していることが予想される。然るに噴火湾沿岸産の強磁性砂鉄を磁石により丹念に磁選して、非磁性部分を出来るだけ除去せるものを分析せる所次の結果を得た。

Table 3. Analysis of magnetite from the coast of Funka Bay. (mol %)

Locality	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Kunnui	50.07	38.76	11.17
Yagumo	52.45	34.12	13.43
Hokuto	52.34	33.18	14.48
Ranto	52.19	36.20	11.61
Kuroiwa	51.47	37.45	11.08

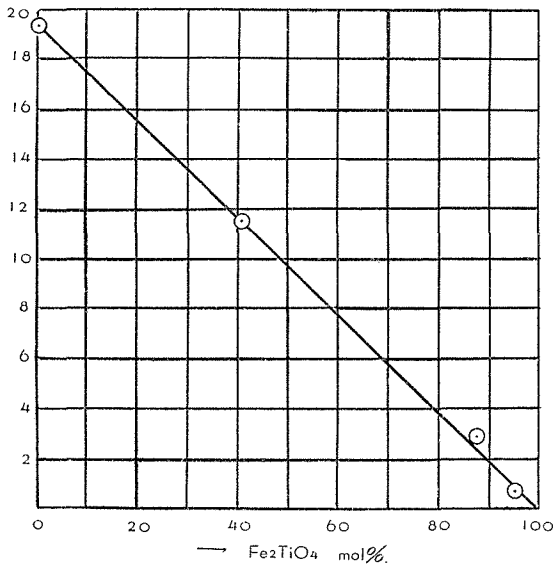


Fig. 11. Relative intensity of saturation magnetization of artificial titanomagnetites as dependent on the content of Fe_2TiO_4 .

今国産砂鉄に関し若し此強磁性部分が全部 magnetite からなり、且つ

magnetite 中のチタンは $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 系の固溶体型砂鉄として存在するものと仮定すれば、 Fe_2TiO_4 として存在する FeO は 22.34%，又 Fe_3O_4 として存在する FeO は 38.76% となるから、合計 FeO は 61.10% とならなければならない。然るに分析値は 50.07% で FeO が著しく不足している。これに対して ilmenite の存在を仮定すれば FeO は合計 49.93% となり、分析値に非常によく一致する。

斯る事實は国縫産の砂鉄のみでなく Table に示す如く噴火湾沿岸の八雲、北東、蘭東及び黒岩等の砂鉄に就いても認められ、分析値は $\text{FeO-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系状態図に於いて Fe_3O_4 と FeTiO_3 を結ぶ直線上によく載つて来ることが分つた。(Fig.6 参照) 然しながら此等二つの化合物はお互に結晶系を異にするから相互溶解度は僅少ないことが予想される。従つて上述の実験結果に対して前述の均質粒と考えられた砂鉄がはたして真に均質であるのか、又 ilmenite が magnetite 中に過飽和の状態で存在しているのか、或は均質 magnetite 以外の強磁性を有する含チタン鉱物の影響によるのか、或は又 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_3$ 系に於いても此程度迄相互溶解が可能なのか等の疑問が生ずる。

噴火湾産含チタン magnetite の均質性に就いては、顕微鏡的には Fig. 1 から明らかな如く均質組織を有する事が云い得るが、若しもチタンが固溶体として存在せず magnetite とは別個の相として存在するならば、X 線廻折から得られる廻折線中には magnetite の廻折線の外に更にチタン化合物に相当する異なつた廻折線が現われて来る可能性がある。又一般に固溶体を形成する場合には溶質の量によつて溶媒の格子常数は変化するはずである。以上二つの点を明らかにする為国縫産の均質 magnetite に就いて X 線廻折試験を実施したが、廻折線中には magnetite 以外に何等別種の線は認められなかつた。又格子常数の変化に就いては測定の結果 $a=8.408 \text{ \AA}$ なる値を得た。これを前述の $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 系の人工試料調製の際得られたチタンを含まない人工 Fe_3O_4 の格子常数 $a=8.389 \text{ \AA}$ と比較して見ると可成増加していることが分つた。

以上の事實より強磁性砂鉄中に含有されているチタンの一部若しくは、全部は固溶体の形で magnetite 中に含有されていることは明らかである。

此点に就いては従来 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_3$ 系に関して高温度に於いては溶解度大なる為、固溶体を形成するが常温に近づくと溶解度が低下し、其の結果過剰の FeTiO_3 は Fe_3O_4 の結晶面に沿つて平行に析出するものと一般に考えられている。従つて冷却速度の急激なる時は高温度に於ける固溶状態が常温迄持来られ、所謂過飽和の状態が引起され組織的には均質組織が得られることになる。しかして FeTiO_3 の分相温度に関しては Ramdohr¹⁾ 氏は $600^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ 附近と云つている。これに対して窒素気流中に於ける神山²⁾ 氏の実験によれば、 1150°C 迄はグイドマンステッテン組織の生成が見られるが 1150°C 以上では、グイドマン組織は次第に消え 1380°C では均質化することが報告されている。又志村³⁾ 氏による真空中に於ける加熱実験結果によれば 950°C でグイドマン組織の現われることを報告している。又岩瀬・斎藤⁴⁾ 両氏の窒素



Fig. 12-1. Roasted product obtained by heating magnetite from Kunui in N_2 gas at $900^\circ C$ for 1 hr. $\times 80$



Fig. 12-2. Roasted product obtained by heating magnetite from Kunui in N_2 gas at $1100^\circ C$ for 1 hr. $\times 80$



Fig. 12-3. Roasted product obtained by heating magnetite from Kunui in vacuum at $800^\circ C$ for 1 hr. $\times 120$



Fig. 12-4. Roasted product obtained by heating magnetite from Kunui in vacuum at $900^\circ C$ for 1 hr. $\times 80$



Fig. 12-5. Roasted product obtained by heating magnetite from Kunui in vacuum at $1000^\circ C$ for 1 hr. $\times 80$

及び真空中に於ける実験によれば 1000°C 以下では組織に殆んど変化のないことを報告している。

斯る理由から窒素気流中及び真空中に於いて 600°~1100°C 間の種々の温度で試料を加熱し、これを急冷したものについて顕微鏡組織を検し ilmenite が過飽和の状態に含有されているかどうかを調べた所、Fig. 12 の顕微鏡写真よりも明らかな如く研磨面には何等の変化も認められなかつた。斯る実験結果からすれば噴火湾沿岸産の含チタン磁鉄鉱中のチタンは、ilmenite-magnetite 系の過飽和固溶体の状態に含有されているとは考えられない。

更に magnetite 以外の含チタン鉱物の影響も考えられる。乃ち噴火湾沿岸産の含チタン磁鉄鉱を顕微鏡下で観察すると後述の如く極僅かではあるが Fig. 1-4 の如く、グイドマンステッテン組織を示すものが存在しているのが見られる。此組織は従来チタン鉄鉱が磁鉄鉱の結晶面に平行に析出した為に形成されたものとされており、チタン鉄鉱と磁鉄鉱の混合物とみなされている。若しもこれが事実とすればチタンの一部は ulvöspinel-magnetite 系の固溶体型砂鉄として存在し、残りのチタン分は別相としてチタン鉄鉱の形で存在し総体的には前述の如き分析結果を与えたとも看做し得る。

然しながら噴火湾沿岸産砂鉄中に見られる斯様な組織を示す粒子は、実際には非常に少なく従つてこれが組成に大きな影響を与えるものとは考えられない。又析出物が純粋の ilmenite であると云うことに就いても可成問題があり、少量の ilmenite を固溶せる hematite の存在をも考えなければならぬ実験結果が後述の如く得られている。

更に考えられることは強磁性 ilmenite の存在である。即ち前報に於いて詳述せる如く ilmenite 中には、強磁性を有するものがあることが確認されている。若しも斯様な鉱物粒が magnetite と共存するならば magnetite 中の固溶チタンは magnetite-ulvöspinel 系の固溶体型砂鉄の形で存在していることも一応考え得る。しかもこの強磁性 ilmenite の Curie point は普通の magnetite に比較して著しく低く 100°C 附近にあり、又此程度の温度では砂鉄の酸化は殆んど起らないと見てよいくから空气中で約 200°C で加熱磁選すれば容易に普通の magnetite と分離出来る。

それ故噴火湾沿岸産 magnetite に就いて空气中で上記の熱磁分離を実施した所産地によつて其の量は異なるが、著しくチタン含量の高い強磁性 ilmenite が極僅か含有されていることが判明した。然しながら斯様な ilmenite を除去せる後の magnetite の組成を調べた所 Table 4

Table 4. Chemical composition of magnetite from which magnetic ilmenite was removed.

pet	FeO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Wt %	32.38	7.00	55.16
Mol %	51.00	9.91	39.09

からも明らかな如く、これを ulvöspinel-magnetite 系の固溶体型砂鉄と考えると FeO が不足し、前と同様 magnetite-ilmenite 系に近い実験値が得られた。

以上の実験事実よりすれば北海道産の均質 magnetite 中のチタンの存在状態としては

magnetite-ulvöspinel 系の固溶体或は magnetite-ilmenite 系の過飽和固溶体よりも、寧ろ magnetite-ilmenite 系の固溶型砂鉄に近く、従つて ilmenite と magnetite の両鉱物間には或程度迄相互溶解度が存在すると看做し得る実験結果が得られた。

5. ヴイドマンステッテン組織を有する磁性砂鉄中のチタンの存在状態

(a) magnetite の酸化焙焼とヴイドマンステッテン組織

噴火湾沿岸産の砂鉄中磁性を有するものは大部分が前述の均質粒子であるが、この外僅少ではあるが Fig. 1-4 の如く原鉱の儘にてヴイドマンステッテン組織を示すものがある。

此組織中の析出物は大きく発達せるものと微細緻密に発達せるものがあり、析出物の色彩は共に ground mass の magnetite に比較して著しく明るく帯白色で、後述の均質 magnetite の酸化焙焼の際得られる析出物に酷似している。硬度は magnetite よりも硬く研磨によつて浮上りを示し、従つて何等腐蝕を行わず単に研磨せるのみで組織を現わす。

此組織に関しては従来 ilmenite が magnetite の結晶面に平行に析出せるものと考えられている。然しながら此析出物が、後述の酸化焙焼の際得られる析出物に非常によく似ていること或は又一般に magnetite は ilmenite に比べて明るいとされているにも拘わらず、噴火湾沿岸産の砂鉄中に見られるものは析出物の方が著しく明るく現われている点等、此析出物が総て ilmenite であると云うことに対しては可成りの疑問がある。それ故此析出物の析出の機構及び本質を明らかにする為各種の人工砂鉄及び試料に就いて顕微鏡試験、X 線廻析試験及び焙焼試験を実施した。

噴火湾沿岸産の magnetite 中に現われるヴイドマンステッテン組織は、均質 magnetite を空気中にて酸化焙焼せる際現われる組織に非常によく似ている。即ち均質 magnetite を空気中で 700°C 以下で1時間加熱せるものは原鉱と大差は認められなかつたが、800°C 以上で1時間加熱せるものは Fig. 13 の如く原鉱には見られなかつた析出物が、殆んど総ての砂鉄粒子の全面に渡つて現われているのが見られた。

加熱方法としては国産砂鉄の磁性部分 1gr を長さ 5 cm の磁製ポートに入れ、これを所要温度に加熱せるエレマ電気炉中の反応管内に挿入し其の温度に1時間保持して空気の流れの下に酸化せる後炉中冷却した。

斯る熱処理によつて現われる析出物の析出状態は、原鉱の儘で此組織をあらわすものと類似しており magnetite の結晶面に平行に析出している。又析出物の大きさは熱処理を行なわざる砂鉄の格子組織

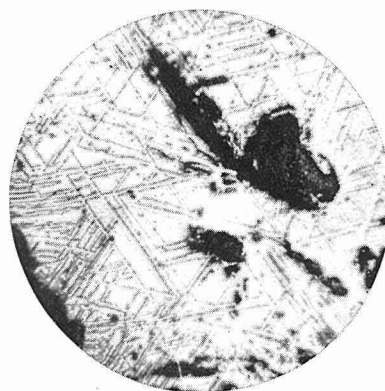


Fig. 13. Roasted product obtained by heating magnetite from Kunnui in air at 800°C for 1 hr. × 400

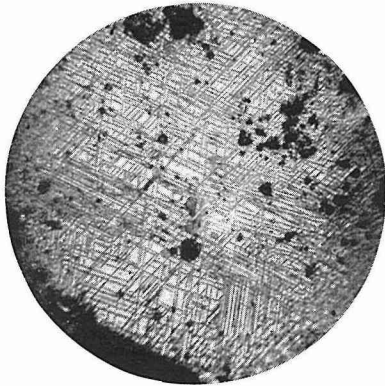


Fig. 14-1. Roasted product obtained by heating magnetite from Kunnui in air at 800°C for 1 hr. $\times 300$

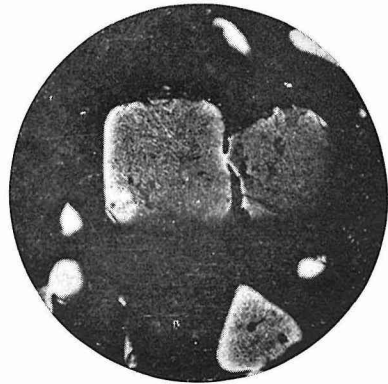


Fig. 14-2. Roasted product obtained by heating magnetite from Kunnui in air at 900°C for 1 hr. $\times 80$

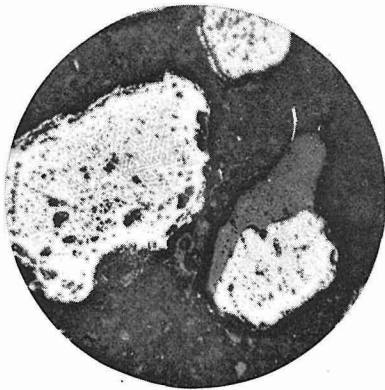


Fig. 14-3. Roasted product obtained by heating magnetite from Kunnui in air at 1000°C for 1 hr. $\times 80$

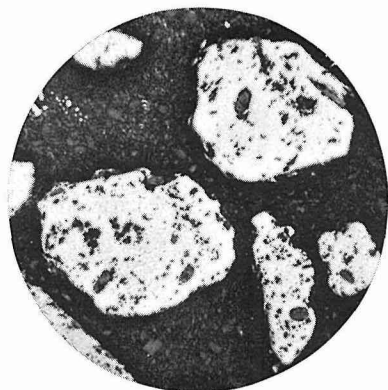


Fig. 14-4. Roasted product obtained by heating magnetite from Kunnui in air at 1100°C for 1 hr. $\times 80$

に比べ繊細緻密でこれと容易に区別することが出来る。顕微鏡下に於ける析出物の色彩は帯白色で ground mass の magnetite よりも明るく、又硬度も magnetite よりも高い為腐蝕することなく単に研磨するのみで組織をあらわす。此析出物は焙焼温度の上昇に伴ない漸次其の数を増加すると同時に、析出物は成長を続け 1100°C では粒子の全面に拡がり magnetite 粒は殆んど析出物のみになる。(Fig. 14 参照)

磁性部分を空气中で加熱した場合に現われる析出物の析出機構としては、先ず第一に magnetite の生成時に急冷等の原因によつて、過飽和の状態に固着されていた ilmenite が熱処理によつて析出したことが考えられる。若しも此仮定が正しいものとすれば、析出物の出現は加熱雰囲気窒素或は真空等の酸化に影響のない場合にも起らなければならない。然るに前節に於ける実験結果より明らかな如く、窒素気流中及び真空中での加熱処理では組織の変化は認

められなかつた。

斯る事実よりすれば空气中で焙焼せる際得られる析出物は、過飽和状態で含有されていた ilmenite の析出とは全然性質を異にするものであることが推測される。

又一方空气中で焙焼した場合、此析出物が特によく発達する事実よりすれば、此組織は magnetite 中の ferrous の酸化と密接な関係を有することが推論される。

今国産の magnetite 及びこれを空气中にて 900°C, 1 時間酸化焙焼して ヴィドマンステッテン組織を形成せしめたものの FeO, Fe₂O₃, TiO₂ 分析結果を挙げると Table 5 の如くなる。

Table 5. Analysis of magnetite from Kunnui and its roasted product in air at 900°C for 1 hr.

Sample	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Magnetite from Kunnui	63.81	32.21	55.43	7.99
Roasted product in air at 900°C for 1 hr.	62.38	11.64	78.29	7.81

上表より明らかな如く ヴィドマンステッテン組織を有する magnetite 中の第一鉄は原鉱に比べ著しい減少を示している。従つて斯る組織の出現段階に於いては magnetite の外に当然過剰の α -Fe₂O₃ が同時に存在していなければならない。然るに magnetite と α -Fe₂O₃ の相互溶解度に就いては α -Fe₂O₃ は rhombohedral, 又 Fe₃O₄ は cubic で結晶形を異にするから相互溶解度は小さく、文献によれば 1150°C で magnetite は 2% 程度の Fe₂O₃ を固溶するのみである。従つて空气中で magnetite を焙焼した場合酸化の進行につれて生成した α -Fe₂O₃ は magnetite 中に析出して来ることが考えられる。此場合の析出状態は人工砂鉄による試験から天然の含チタン磁鉄鉱を酸化した時と同様、所謂ヴィドマンステッテン組織をなして析出して来ることが分つた。即ち人工 α -Fe₂O₃ より調製せる全くチタンを含有しない magnetite を前と同様に 800°C にて 1 時間空気焙焼した結果, Fig. 15 に示す如く矢張り同様な組織が得られた。従つてヴィドマンステッテン組織は必ずしもチタンに関係がなく、純粹の magnetite を酸化焙焼しても生成し得る事は明らかである。

斯様な事実から推測して析出物は hematite に近い組成を持つたものと考えられるのであるが、hematite 及び ilmenite の両鉱物は結晶系が良く類似している事実より考えて 800°C 附近に於いて見られる ヴィドマンステッテン組織中の hematite 中には、ilmenite も同時に固溶している可能性が考えられる。

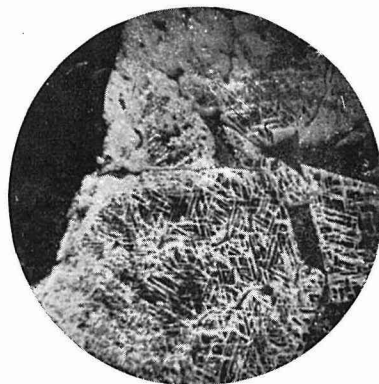


Fig. 15. Roasted product obtained by heating synthesized magnetite containing no titanium in air at 800°C for 1 hr. × 80

以上顕微鏡試験及び化学分析試験よりの結論として、酸化焙焼の結果得られる析出物は hematite 若しくは ilmenite を少量固溶せる hematite が magnetite の結晶面に析出せるものと想像されるのであるが、更に此析出物の本質を究明する為 X 線廻折試験を実施した。即ち国産の magnetite を 800°C で1時間空気焙焼してヴィドマン組織を形成せしめたものにして、Geiger-Counter 式 X 線廻折装置を用いて其の廻折線を調べた結果 Fig. 16 の結果を得た。図の焙焼試料の廻折線中 magnetite 以外のピークは同図上部の人工 Fe_2O_3 の廻折線とよく一致し、析出物は hematite なることが確認されたが純粋な Fe_2O_3 に比し幾分 law angle 側へのずれが見られる為、800°, 900°C 及び 1000°C にて1時間空気焙焼せるものに就いて精密測定を実施し Table 6 の結果を得た。

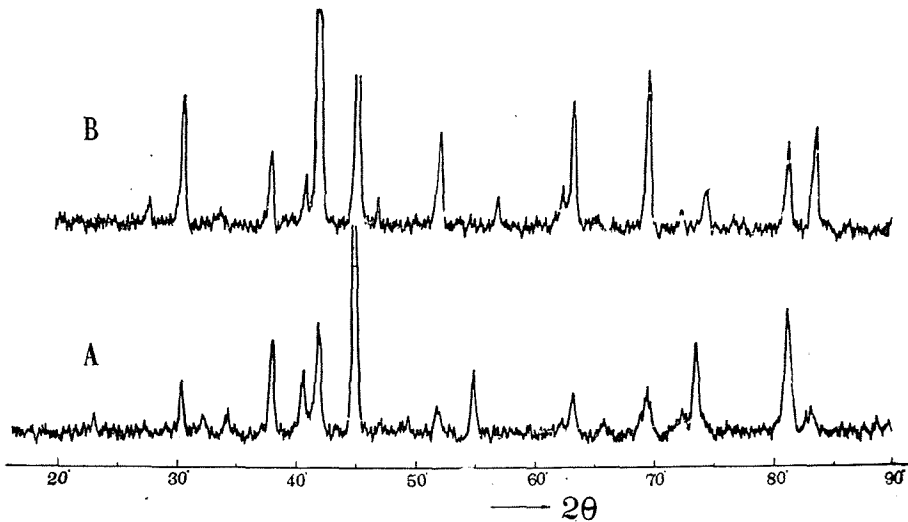


Fig. 16. X-ray diffraction patterns of roasted product obtained by heating magnetite from Kunnui in air at 800°C for 1 hr.

A : after roasting. B : hematite.

Table 6. X-ray diffraction data on roasted products obtained by heating magnetite from Kunnui in air.

Sample	a_{rh} (Å)	α
Artificial $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5.428	55° 16'
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in roasted magnetite obtained by heating in air at 800°C for 1 hr.	5.434	55° 11'
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in roasted magnetite obtained by heating in air at 900°C for 1 hr.	5.431	55° 15'
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in roasted magnetite obtained by heating in air at 1000°C for 1 hr.	5.422	55° 21'

上記の実験結果より明らかな如く 800°C に於いては析出 hematite は、純粋なものに比較して a_{rh} の値が稍々増加している。此の原因としては hematite と ilmenite は共に rhombo-

hedral に属する鉱物なる故相互溶解が可能で、従つて生成 hematite が析出の際 ilmenite をその中に固溶して現われた為によると考えられる。然るに焙焼温度が上昇すると Fe_2O_3 の増加に加うるに前報にて詳述せる如く、 900°C 以上では ilmenite は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ なる化合物に変化することが考えられ、しかも此化合物と hematite 間には殆んど相互溶解度がない為 hematite 中の TiO_2 は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ なる化合物として別個の相を形成し、此結果析出 hematite 中の固溶チタンは減少し、従つて pure な hematite に近づく為 900°C 以上では析出 hematite の $a_{r,h}$ の値が減少するものと考えられる。

(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 系人工砂鉄の酸化焙焼とヴィドマンステッテン組織

以上諸実験事実より magnetite 中のヴィドマンステッテン組織中の lamellar は hematite 若しくは ilmenite を固溶せる hematite と考えられるのであるが、茲に注目すべきはヴィドマンステッテン組織中の lamellar として ilmenite の存在をも考えなければならない事実があることである。即ち magnetite を 1000°C 以上にて高温酸化焙焼せる際 Fig. 17 の如き組織が見られることがある。

Fig. 17 に於いて lamellar の部分は灰黒色を呈し硬度は matrix の部分よりも低く、前報にて報告の ilmenite を高温酸化焙焼した際現われる $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ なる組成を有する化合物に非常に良く似ている。従つて此部分を $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ であるとするれば酸化焙焼によつて matrix の magnetite は hematite に変わり、これに対して lamellar の ilmenite は ferric titanate 化したと考えられる。若しも斯る状態が事実とすれば magnetite 中のヴィドマンステッテン組織

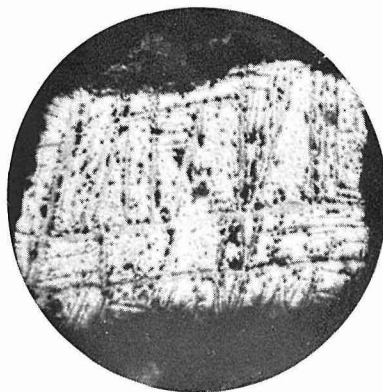


Fig. 17. Roasted product obtained by heating magnetite from Kunnui in air at 1150°C for 1 hr. $\times 200$

織としては hematite の外に ilmenite の生成している場合もあり得る訳で、如何なる場合に hematite が生成し、如何なる場合に ilmenite が現われるかが問題になる。lamellar として ilmenite が現われる場合としては先ず第一に、自然界に於ける magnetite 形成の初期に於いて急冷等の原因によつて ilmenite を過飽和に固溶せる状態が引起され、更に之が同じく自然界に於ける二次的加熱作用によつて過飽和状態の ilmenite が、magnetite の結晶面に平行に析出して来た場合が当然考えられる。更にもう一つの場合としては magnetite-ulvöspinel 系の固溶体型砂鉄中、チタン含量の高いもの乃ち ulvöspinel に近接した組成範囲の砂鉄が酸化作用を受けた場合にも lamellar に ilmenite が現われる事が考えられる。斯る予想から $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 系の人工砂鉄の空気焙焼試料に就き X 線廻折試験及び顕微鏡試験を実施し、ヴィドマンステッテン組織生成の有無及び焙焼生成物の性質等を調べた。

其の結果此の系の砂鉄の酸化に際しては、総てヴィドマンステッテン組織の生成が認めら

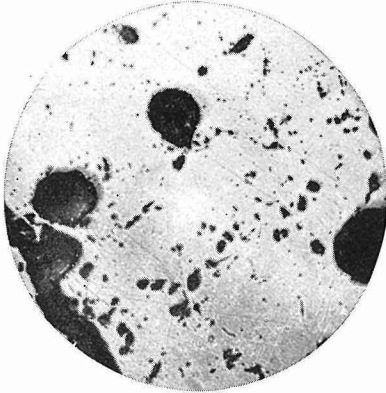


Fig. 18-1. Synthesized ulvöspinel.
× 80



Fig. 18-2. Roasted product obtained by heating synthesized ulvöspinel in air at 600°C for 1 hr. × 80



Fig. 18-3. Roasted product obtained by heating synthesized ulvöspinel in air at 700°C for 1 hr. × 80



Fig. 18-4. Roasted product obtained by heating synthesized ulvöspinel in air at 800°C for 1 hr. × 80

れた。(Fig. 18 及び Fig. 19 参照) 然も此の組織はチタン含量の低いものに於いては、前述の噴火湾産の magnetite に於いて認められたと同様に 800°C 附近から現われるが、チタン含量の高いもの即ち ulvöspinel 側に近づくもの程VIDマンステッテン組織の出現温度は低下し TiO_2 29% 前後では 700°C、又 ulvöspinel では 600°C で既に其の生成が認められた。

尚チタン含量の低い人工試料に現われるVIDマンステッテン組織中の lamellar の色彩及び明るさは、天然産 magnetite の空気焙焼試料に現われるものと全く同様で matrix の magnetite に比較し極めて明るく、又硬い為研磨せる儘にて識別出来るが ulvöspinel 側の試料に見られる lamellar は淡灰色で matrix の magnetite に類似し、従つて研磨せる儘では余り明瞭には識別出来ない。然し酸に対する反応性は lamellar の部分は濃塩酸に対して可成の耐蝕性を示すも matrix の magnetite は容易に蝕される。それ故濃塩酸にて etch すると此の組

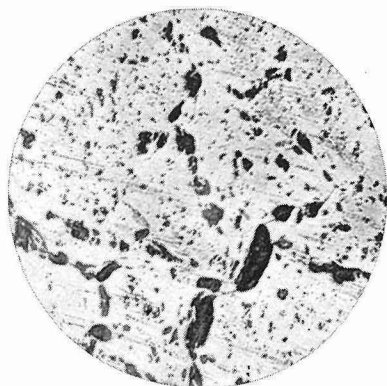


Fig. 19-1. Synthesized titanomagnetite containing 57.28 mol. pct ulvöspinel.

× 80



Fig. 19-2. Roasted product obtained by heating titanomagnetite in air at 700°C for 1 hr. × 80

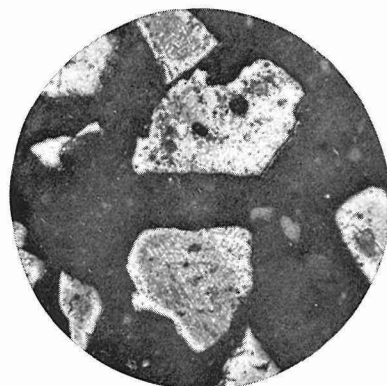


Fig. 19-3. Roasted product obtained by heating titanomagnetite in air at 800°C for 1 hr. × 80



Fig. 19-4. Roasted product obtained by heating titanomagnetite in air at 900°C for 1 hr. × 120

織を明瞭に識別することが出来る。(Fig. 18-2~3 参照)

以上の実験より $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 系砂鉄の酸化焙焼試料に於いて低チタン側と高チタン側に現われる lamellar の間には、其の性状及び耐蝕性に於いて著しい差異が認められる為、更に X 線廻折試験によつて lamellar の性質を調べたところ Fig. 20~21 の結果を得た。

図より明らかな如く焙焼温度の低い場合には、低チタン側に於いては magnetite の廻折線の外に主として Fe_2O_3 の廻折線が現われるが、高チタン側の試料では FeTiO_3 , Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 の三つの化合物の廻折線が認められる。然も此の三つの化合物の中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の廻折線は非常に弱く、これに対して ilmenite の線が強く出ていること及び前述の顕微鏡試験に於いて、多量の ヴイドマンステッテン 状生成物が見られた事等から、高チタン側に見られる lamellar は ilmenite なることが想像される。此の結果からすれば TiO_2 含量の多い ulvöspinel に近い組成

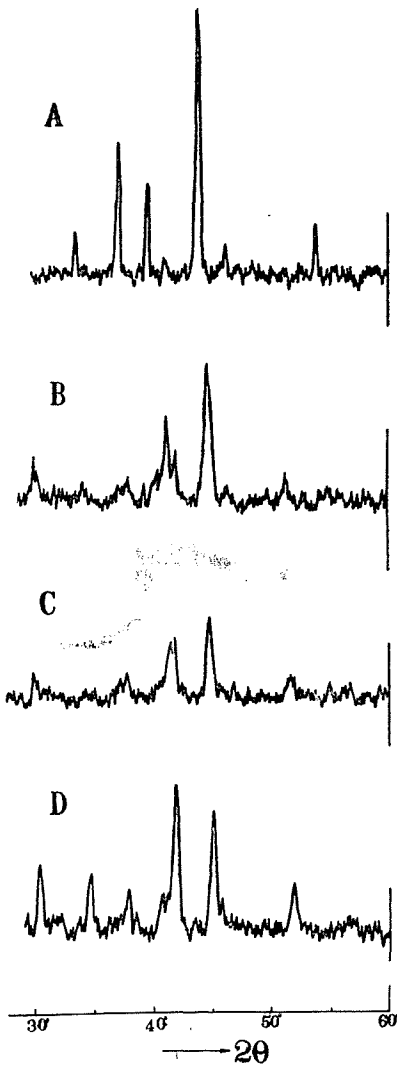


Fig. 20. X-ray diffract patterns of ulvöspinel and its roasted products.

- A : synthesized ulvöspinel.
- B : roasted product obtained by heating synthesized ulvöspinel in air at 600°C for 1 hr.
- C : at 700°C for 1 hr.
- D : at 800°C for 1 hr.

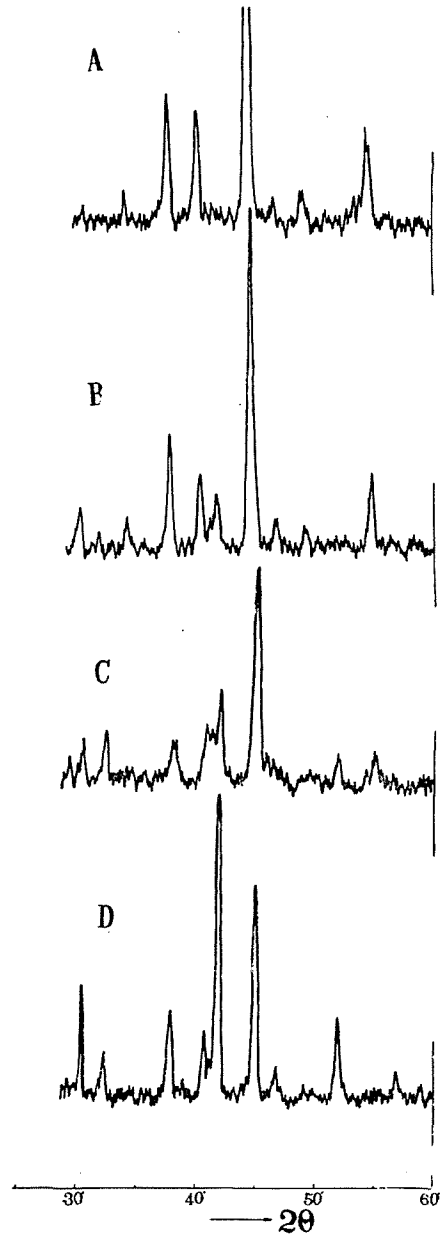


Fig. 21. X-ray diffract patterns of synthesized titanomagnetite and its roasted products.

- A : titanomagnetite containing 57.28 mol pct Fe_2TiO_4 .
- B : roasted product obtained by heating above sample in air at 700°C for 1 hr.
- C : at 800°C for 1 hr.
- D : at 900°C for 1 hr.

のものではヴィドマンステッテン組織として ilmenite が現われ得ることが云える。

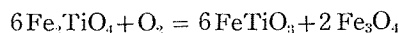
更に興味ある現象は ulvöspinel 及びこれに近い組成を有する Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 系の人工砂鉄をヴィドマンステッテン組織の出現温度以上で、空気焙焼せる際に起る反応並びに反応生成物に就いてである。

TiO_2 34.22% の殆んど純粋な Fe_2TiO_4 に近い組成を有する試料を Table 7 に掲げた温度で 1 時間空気焙焼し、X 線廻折試験にかけて焙焼生成物を調べた所次表の化合物が生成していることが分つた。

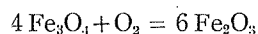
Table 7. The results of X-ray identification on roasted products obtained by heating synthesized ulvöspinel in air.

Temperature °C	Roasted products
600°	FeTiO_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 (weak)
700°	FeTiO_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3
800°	Fe_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_4 (weak)

600°C に於ける反応生成物としては ilmenite と magnetite の外 hematite の廻折線も得られたが、この中 hematite の線は非常に弱く顕微鏡下に於いても粒子の表面の部分に極く僅か認められるに過ぎない。それ故主反応生成物は ilmenite と magnetite であり、従つて此の焙焼段階に於いては次の反応が起きてきているものと考えられる。



然るに焙焼温度の上昇と共に magnetite の酸化による Fe_2O_3 の生成反応が起る。



700°C に於ける Fe_2O_3 の廻折線の強度の増加は此の反応によるものと考えられる。

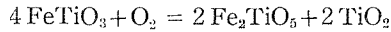
更に 800°C に於いては大部分が Fe_2O_3 迄酸化されてしまうが、此の外に ilmenite の代りに rutile の廻折線が明瞭に認められた。

此 rutile の生成機構に就いては未だ明瞭ではないが次の如く考えられる。

Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 系の人工試料に於いて焙焼時に rutile の現われるのは、組成的に云つて ulvöspinel に近い場合だけで rutile の現われる温度以下に於いて必ず ilmenite の生成が認められる。しかも ilmenite の廻折線の見られないチタン含量の低い試料は rutile の廻折線を現わず、直接 ferric titanate Fe_2TiO_5 迄変化する。斯る事実よりすれば rutile の生成反応に対して ilmenite が関係していることが想像される。然るに ilmenite が反応に関与して rutile を生成する場合としては、人工試料に就いての焙焼実験から次の三つの場合のあることが今迄に判明した。

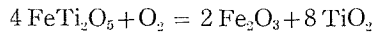
(1) ilmenite を高温酸化焙焼した場合

これに就いては前報⁹⁾に於いて報告したが、天然産或は人工 ilmenite を空气中に於いて 900°C 以上で焙焼し、含有 FeO を完全に酸化すると次の反応を起して rutile と ferric titanate を生ずる。



(2) FeTi_2O_5 を 800°C にて空気焙焼せる場合

これに就いては既に述べたが FeTi_2O_5 が空气中の酸素と次の反応を起す場合である



(3) ilmenite と hematite 間の固体反応による場合

これは Fe_2O_3 - FeTiO_3 系の人工砂鉄合成の目的をもつて人工 Fe_2O_3 と人工 ilmenite を種々の割合に混合して真空中にて 800°C, 1 時間焙焼せる試料に就いて認められた現象で Fig. 22 に見られる如く、反応生成物として magnetite 及び rutile の廻折線が明瞭に現われている。尚真空焙焼試料中の magnetite の存在に就いては Fe_2O_3 が真空中に於いて分解し其の結果生じたものとも考えられるので、同一条件にて純粋の Fe_2O_3 を焙焼したが Fe_3O_4 の生成は全然認められなかつた。従つて此の場合の反応としては次の反応式が考えられる。

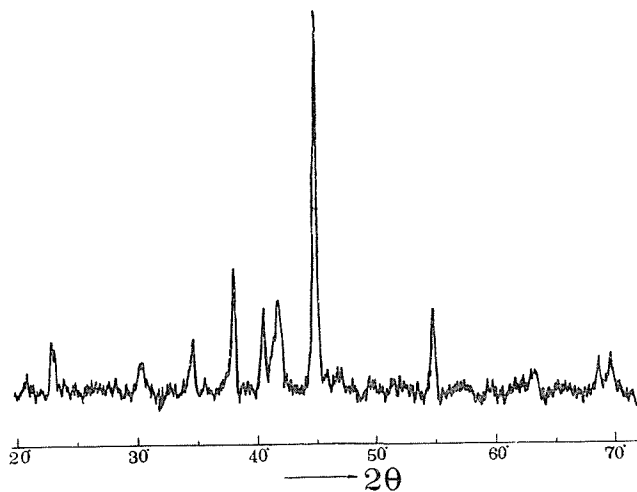
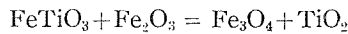
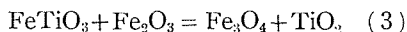
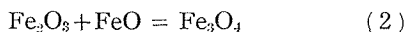
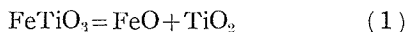


Fig. 22. X-ray diffraction patterns of roasted product obtained by heating mixture of synthesized magnetite and ilmenite in vacuum at 800°C for 1 hr.

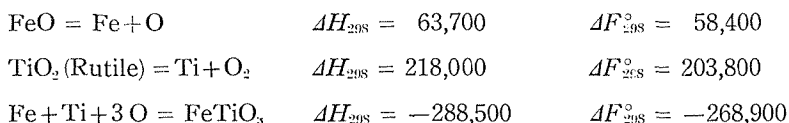
ilmenite が反応に参与して rutile を生ずる場合としては上記の三つの反応があるが、ulvöspinel 及びそれに近い区域に於ける試料の焙焼時には 800°C 以下で X 線廻折中に ferric titanate の廻折線が認められない。それ故(1)の反応によるよりも寧ろ(3)の反応の結果 rutile が生成したと見るのが妥当のように解釈される。

rutile の生成反応としては上記の反応が予想されるが、空気中の酸素による ferrous の酸化の恐れのない状態で実際に斯様な固体反応が、理論的に進行可能かどうかを検討した所次の結果を得た。

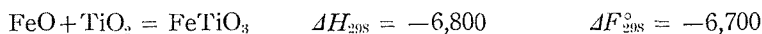
即ち $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 三元系から出発すると此の反応は次の二つの反応の総合的結果として生起せるものとも看做し得る。



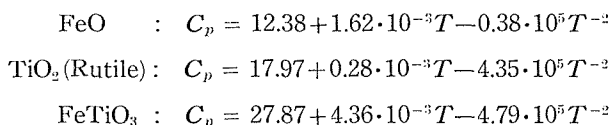
(1) の反応の 298°K に於ける熱含量及び自由エネルギーの変化量に就いては、Frederick D. Rossini¹⁰⁾ 等のデーターから次の値が得られた。



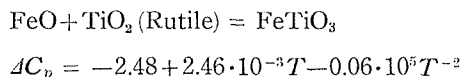
従つて



又 FeO , $\text{TiO}_2 (\text{Rutile})$ 及び FeTiO_3 の分子熱に関しては K. K. Kelley¹¹⁾ により次式が与えられている。



従つて



然るに熱含量 ΔH は次式で与えられるから

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT \\ \therefore \Delta H &= \Delta H_0 - 2.48T + 1.23 \cdot 10^{-3}T^2 + 0.06 \cdot 10^5 T^{-1} \end{aligned}$$

この式に $\Delta H_{298} = -6,800$ を代入して ΔH_0 を求めると

$$\begin{aligned} \Delta H_0 &= -6,190 \\ \therefore \Delta H &= -6,190 - 2.48T + 1.23 \cdot 10^{-3}T^2 + 0.06 \cdot 10^5 T^{-1} \end{aligned}$$

又 ΔH と ΔF° の間には次の関係が成立するから

$$\frac{d\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\Delta F = -6,190 + 2.48T \ln T + 0.03 \cdot 10^5 T^{-1} - 1.23 \cdot 10^{-3} T^2 + IT$$

$\Delta F_{298}^\circ = -6,700$ を上式に代入して I を求めると

$$I = -15.51$$

$$\therefore \Delta F^\circ = -6,190 + 5.71T \log T + 0.03 \cdot 10^5 T^{-1} - 1.23 \cdot 10^{-3} T^2 - 15.51T$$

この式より 600°, 700°, 800° 及び 900°C に於ける ΔF° を求めると Table 8 第 1 行目の値が得られる。

又 (2) の反応に就いては (1) の場合と同様 Frederick D. Rossini¹²⁾ 等のデーターから

FeO = Fe + O	ΔH ₂₉₈ = 63,700	ΔF ₂₉₈ [°] = 58,400
Fe ₂ O ₃ = 2Fe + 3O	ΔH ₂₉₈ = 196,500	ΔF ₂₉₈ [°] = 177,100
3Fe + 4O = Fe ₃ O ₄	ΔH ₂₉₈ = -267,000	ΔF ₂₉₈ [°] = -242,400

従つて

$$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4 \quad \Delta H_{298} = -6,800 \quad \Delta F_{298}^\circ = -6,900$$

又 Fe₂O₃ 及び Fe₃O₄ の分子熱に就いては K. K. Kelley¹³⁾ により次式が与えられている。

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: C_p = 23.36 + 17.24 \cdot 10^{-3} T - 3.08 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4: C_p = 39.92 + 18.86 \cdot 10^{-3} T - 10.01 \cdot 10^5 T^{-2}$$

それ故

$$\Delta C_p = 4.18 - 6.55 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\therefore \Delta H = \Delta H_0 + 4.18T + 6.55 \cdot 10^5 T^{-1}$$

上式に $\Delta H_{298} = -6,800$ を代入して ΔH_0 を求めると

$$\Delta H_0 = -10,244$$

$$\therefore \Delta H = -10,244 + 4.18T + 6.55 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\therefore \Delta F = -10,244 - 4.18T \ln T + 3.275 \cdot 10^5 T^{-1} + IT$$

上式に $\Delta F_{298}^\circ = -6,900$ を代入して I を求めると

$$I = 31.35$$

$$\therefore \Delta F = -10,244 - 9.625 T \log T + 3.275 \cdot 10^5 T^{-1} + 31.35T$$

上式より 600°, 700°, 800° 及び 900°C に於ける ΔF° の値を求めると Table 8 第 2 行目の値が得られる。

此等二つの計算結果を比較して見ると FeO, Fe₂O₃ 及び TiO₂ 各 1 mol の混合物を酸素の影響なき状態で加熱した場合には, magnetite の方が ilmenite よりも生成し易いことが云い得る。

又以上の結果より FeTiO₃ + Fe₂O₃ = Fe₃O₄ + TiO₂ なる反応の自由エネルギーの変化量は Table 8 第 3 行目の如くなる。

Table 8. Standard free energy change of formation of ilmenite and magnetite.

Reactions	600°C	700°C	800°C	900°C
$\text{FeO} + \text{TiO}_2 \rightleftharpoons \text{FeTiO}_3$	- 6004	- 5841	- 5675	- 5516
$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4$	- 7212	- 7386	- 7603	- 7840
$\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{TiO}_2$	- 1208	- 1545	- 1928	- 2324

此の結果からすれば 800°C 附近の温度では ilmenite と hematite 間の固体反応により magnetite と rutile を生ずる反応が理論的に進行可能な事が云い得る。

更にこの反応の可能な事を示す他の例とし次の事実を挙げることが出来る。

即ち天然産 ilmenite 中には累層状又は斑状に hematite が ilmenite 中に混在しているものがあるが、若しも hematite と ilmenite 間に上記の反応が起るものとすれば、斯様な ilmenite を空气中或は真空中で加熱した場合には hematite の位置に magnetite が生成されなければならない。然るに岩瀬・斎藤両氏の Norway 産の此種 ilmenite に就いての顕微鏡試験結果によれば、空气中で 700°C で 1 時間加熱したものでは赤鉄鉱の細小 lamellar は消失した外、大なる lamellar の位置に magnetite を生じ著しく磁性を増し、又窒素気流中にて 800°C で加熱せる場合は大部分の hematite は消失し均質に傾き、大なる hematite の輪廓不鮮明になり時に其の位置に magnetite を生ずることが記載されている。このことは上記の反応の生起していることを示すもので、更には同時に rutile の存在も考えなければならないように思われる。

6. 結 論

北海道産砂鉄処理法確立の基礎的研究として、北海道各地産含チタン磁鉄鉱中のチタニウム存在状態を明らかにする為顕微鏡試験、焙焼試験、X 線廻折試験、化学分析試験等を実施し次の結果を得た。

此の種砂鉄は顕微鏡組織の上から次の二つに分類することが出来る。

- A) 均質砂鉄
- B) ヴィドマンステッテン組織を示す砂鉄

A) に属する均質砂鉄中のチタンの存在状態を明らかにする為、FeO-TiO₂ 系の人工砂鉄を合成し X 線廻折試験を行なった結果 FeO-TiO₂ 系に於ては、ilmenite の外に Fe₂TiO₄ 及び FeTi₂O₅ なる化合物の存在が明らかに認められた。

この中 Fe₂TiO₄ なる化合物は magnetite と同一の spinel type の結晶構造を有し其の格子常数として次の値を得た。

$$a = 8.533 \text{ \AA}$$

又 Fe₅O₄-Fe₂TiO₄ 系の人工砂鉄に就いての実験結果として此の系は、全域に渡つて固溶体

を形成し且つ格子常数も Fe_3O_4 の $a=8.389 \text{ \AA}$ より Fe_2TiO_4 の $a=8.533 \text{ \AA}$ 迄固溶 Fe_2TiO_4 の量に比例して直線的に増加することが分つた。

又 Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 系砂鉄の磁性に関しては磁気天秤による測定から、磁化の強さは magnetite 中に固溶する ulvöspinel の量の増加するに従い直線的に減少し、理論曲線と良く一致することが判明した。

更に X 線廻折試験から FeTi_2O_5 なる化合物は ferric titanate FeTi_2O_5 によく一致する廻折線を与え、従つて此の化合物は Fe_2TiO_5 と同一の結晶系に属することが明らかになつた。

又此化合物を 800°C にて空気中で酸化焙焼すると遊離の rutile と hematite を生じ、又 900°C 以上では ferric titanate と遊離の rutile に変化することが X 線廻折試験より明らかになつた。

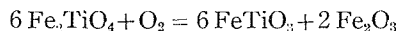
以上の実験結果から前述の a) に属する均質砂鉄中のチタンは、 Fe_3O_4 と Fe_2TiO_4 の固溶体型砂鉄として存在していることが予想される。

然しながら噴火湾沿岸産の磁選精鉱を更に磁石により精選せる試料に就いての各種実験結果よりすれば、此等砂鉄は Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 系の固溶体型砂鉄とは考えられず、寧ろ ilmenite-magnetite 系に於いては或程度迄 magnetite 中への ilmenite の固溶が可能で、従つて此等磁性砂鉄は magnetite-ilmenite 系の固溶体型砂鉄と看做される結果が得られた。

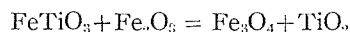
又 B) に属する磁鉄鉱中のヴィドマンステッテン組織に就いては、従来一般にチタン鉄鉱の生成が考えられているが斯様な組織は含チタン磁鉄鉱を空気焙焼した時にも現われ、又チタンを全然含まない純粋な magnetite を空気焙焼しても得られることが明らかになつた。

然も含チタン磁鉄鉱を空気焙焼せる際現われるヴィドマンステッテン組織中の lamellar は、少量の ilmenite を固溶せる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ なることが X 線廻折より確認された。

然しながら Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 系の人工砂鉄の焙焼試験結果によれば、ulvöspinel 及びこれに近い組成の砂鉄を 600°C 程度の温度にて空気焙焼するとヴィドマンステッテン組織として ilmenite が現われる事が、顕微鏡試験及び X 線廻折試験から確認された。この場合の反応式としては次式が起つているものと推測される。



更にその焙焼温度を上昇すると焙焼物中の鉄及びチタンは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び rutile の生成を経て、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び Fe_2TiO_5 なる化合物に変化することが観察された。尚 800°C にて1時間空気焙焼せる試料に現われる free の rutile の生成機構としては次の反応が考えられるが、この反応は理論的にも進行可能な事が熱力学的計算から明らかになつた。



又 Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 系砂鉄の magnetite 側、乃ち TiO_2 含量の比較的少ない magnetite を空気焙焼した場合には、ヴィドマンステッテン組織としては最初 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が現われ ilmenite の

生成は認められず、又焙焼温度の上昇と共に鉄分は主として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に又 TiO_2 は ferric titanate (Fe_2TiO_5) なる化合物に変化することが分つた。

以上の実験結果から含チタン磁鉄鉱中にヴォドマンステッテン組織が生成される場合としては少なくとも次の三つの場合が考えられる。

(1) 比較的チタン含量の少ない含チタン磁鉄鉱が自然界に於ける二次的な酸化作用を受けた場合で、此の時現われる lamellar は少量の ilmenite を固溶せる hematite である。

(2) ilmenite を過飽和に固溶せる含チタン磁鉄鉱が自然界に於ける二次的加熱作用を受けた場合で、此の時得られる lamellar は組成的には ilmenite に近い組成を持つたものである。但しその色彩より考えて可成の量の Fe_2O_3 を固溶している事が推測される。

(3) magnetite-ulvöspinel 系の固溶体型砂鉄中 ulvöspinel 若しくは、それに近接せる組成を有するものが天然に於ける二次的酸化作用を受けた場合で、此の場合も (2) の時と同様 lamellar として ilmenite が現われる。

参 考 文 献

- 1) J. Grive and J. White: Jour. Roy. Tech. Coll. (Glasgow) 4, (1939) 441.
- 2) Goldschmidt, V. M., 1923-1938, Geochemische Verteilungsgesetze: Norsk. Videnskaps Akad., Math. Nat. Kl. Oslo.
- 3) C. H. More and H. Singurdson: Trans. A. I. M. E., 185 (1950) 914.
- 4) 西村, 久島, 森山, 千田: 日本金属学会講演概要 april, 1955.
- 5) 平社, 田中, 栗原: 北大工学部研究報告 第14号 (1956).
- 6) P. Ramdohr: Neues Jahrbu. f. Min., 54 A (1926), 320-377.
- 7) 神山昌毅: 地質学雑誌 36 (1929), 12.
- 8) 志村清次郎: Sci. Journ. of the Akita Min. College, No. 4 (1931), 15.
- 9) 岩瀬, 斎藤: 金属の研究 20 (1931).
- 10) Frederick D. Rossini, Donald D. Wagman, William H. Evans, Samuel Levine and Irving Jaffe: Selected values of chemical thermodynamic properties. U. S. Department of Commerce National Bureau of Standards. p. 216, p. 305, p. 307 (1952).
- 11) K. K. Kelley: Contribution to the data on theoretical metallurgy. X, p. 87, p. 91, p. 194 (1949).
- 12) Frederick D. Rossini, Donald D. Wagman, William H. Evans, Samuel Levine and Irving Jaffe: Selected values of chemical thermodynamic properties. U. S. Department of Commerce National Bureau of Standards. p. 261 (1952).
- 13) K. K. Kelley: Contributions to the data on theoretical metallurgy. X, p. 87-88 (1949).