

# 砂鐵鑛の顯微鏡的組織(1)

(東大工學部冶金學教室內砂鐵研究室報告第4號)

梅津七藏  
前田六郎

## ON THE MICRO-STRUCTURE OF JAPANESE MAGNETIC IRON SANDS. (1)

### (Abstract)

Japanese magnetic iron sands are mainly composed of ilmenite, magnetite, hematite and their co-existing grains. Variable contents of essential oxides are summarised and the leading limitations with respect to their origin, basic and acid, are defined. They give a concrete review of their study on the physical and chemical properties of this sands and discuss the relation between micro-structure and magnetism, reducibility and oxidation by gases.

Regular intergrowths in the systems of ilmenitemagnetite and ilmenite-hematite are studied microscopically under the ordinary and polarized reflected light; their orientation and identification of minutely intergrown are also described. Some grains represent the solid solution between them. 5 tables., 4 text-figures and 24 microphotographs are given.

### I 緒 言

<sup>(1.2.)</sup>  
著者の一人は既に本項に就て發表せる處あるを以て、その後の研究結果を述べる。元來砂鐵鑛は多種の鑛物より構成せられ、その内主要なるは、磁鐵鑛、チタン鐵鑛、赤鐵鑛等と云はれてゐる。砂鐵鑛を種々多くの方面、例へば還元、酸化、耐酸性、磁性等より研究する時は、細微なるこれ等の顯微鏡的組織と、必然的な關係を有する爲めに、鑛物學的に組織を明瞭となし置くは極めて必要だと考へる。

### II 砂鐵鑛の一般的性状

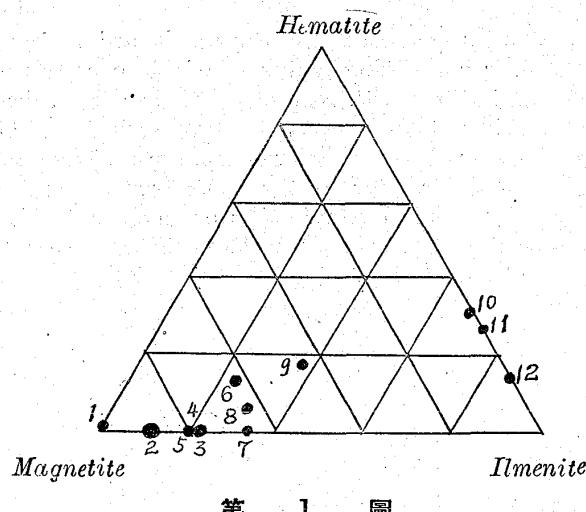
砂鐵鑛は前記の鑛物を主要なものとするが、其の有する性状は成因又は周囲の状況に至大な關係を有するものなる故、今花崗岩、花崗斑岩、石英粗面岩、長石等を母岩とするものを酸性砂鐵と云ひ、閃綠岩、玢岩、安山岩、斑櫛岩、輝綠岩、玄武岩等より招來せられたるものを鹽基性砂鐵と稱するを便とする。前者に屬するは、大部分山陰、山陽產のものであつて、後者の例は岩手縣海岸地方、青森縣下北半島、北海道噴火灣、千葉縣海岸、岐阜縣苗木地方、新潟縣、秋田縣、鹿兒島縣海岸等に出づるものである。砂鐵鑛は酸性、鹽基性に依つて鑛物學的に各々異なる一般的な傾向のあることは、次第に述べるが如くである。砂鐵鑛は實に上記の母岩が、風化霉爛の結果、これに包含せられたりし磁鐵鑛その他が水流雨雪の爲めに流出し、次第に自然淘汰を経て一つの堆積又は殘留鑛床を形成せるものであつて地質的變動に依つて或は砂丘となり、或は埋没して堅緻な塊状を呈するものもある。この中には變質甚だしく多量の褐鐵鑛を以て膠結せられ明瞭な層序を示せるものや、黃土狀を呈せるものも少くない。

化學成分は採取法、採取後の處理法等に依りて變動を免れざるも、含鐵品位は 20 乃至 60% の間で、酸化チタンは 0·2 乃至 20% を普通とする。この外珪酸、礫土、滿僕、石灰、苦土、硫黃、磷、化合水等の若干割合を含み、一部のものには少量のクローム、バナジン、銅等を含有してゐる。酸化チタン含有量は鹽基性砂鐵に比較的高く、酸性砂鐵には低きが常であつて、且前者に在つては酸化鐵と結合し後者に於ては遊離せるか、但し本邦產砂鐵鑛にてはこのこと顯著ならず又はチタン酸鹽を形成する一般的傾向がある。

		鹽基性砂鐵	酸性砂鐵
酸化チタン	TiO <sub>2</sub>	5 乃至 20%	0·2 乃至 6·5%
珪	酸 SiO <sub>2</sub>	—	2 乃至 14%
礬	土 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1 乃至 5%
石	灰 CaO	0·7 乃至 2·5%	—
苦	土 MgO	1·5 乃至 10%	—
燐	P	0·05 乃至 0·78%	0·005 乃至 0·2%

砂鐵礦の數種に就て分析せる結果、並にこれより岩石學上の事實に基きて計算せる標準礦物は第1表の如くである。同表にて知る如く酸化チタン含有量の増大と共にチタン鐵礦量を増し磁鐵礦量を減少する。而して本邦産砂鐵礦として最も多量を占むるのは、酸化チタンの含有量8乃至15%附近のものであつて、赤鐵礦は大部分含有されない。チタン鐵礦、磁鐵礦及び赤鐵礦のみを採つて圖示すれば第1圖の如くである。

石灰、苦土、燐等は鹽基性砂鐵に比較的含有量高く、酸性砂鐵は珪酸、礫土等に比較的富む。その含有せらるゝ範囲は大略次の如くである。



**Table 1.**  
Chemical Composition

No.	Localities	T	Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S.G.
1	福岡縣糸島郡北崎村	67.24	28.87	63.99	0.78	2.49	1.72	0.28	1.15	0.70	0.110	0.015	—	—	4.87	
2	島根縣 真砂	61.15	31.87	51.98	6.27	3.47	3.60	1.04	0.67	0.77	Tr.	0.014	—	—	4.82	
3	北海道山越郡石倉村	54.33	33.24	40.73	9.23	3.88	3.60	0.82	3.30	4.34	0.204	0.039	—	—	4.56	
4	鹿兒島縣川内地方	56.28	33.82	42.86	9.32	4.53	4.60	0.79	3.07	1.82	0.270	0.037	—	—	4.55	
5	千葉縣君津郡佐貫町	60.76	32.48	50.74	10.16	1.98	1.44	0.90	0.28	1.87	0.376	0.033	—	—	4.67	
6	青森縣下北地內	60.57	27.52	55.99	11.10	1.92	1.08	0.90	0.50	1.17	0.028	0.008	—	—	4.73	
7	鹿兒島縣熊毛郡北種子村	57.39	39.37	38.31	14.61	2.54	1.39	1.15	1.89	2.87	0.211	0.168	—	—	5.06	
8	岩手縣久慈五番坑 赤目	57.11	31.17	46.97	14.77	2.78	0.77	0.84	0.22	1.78	0.064	0.023	—	—	4.91	
9	秋田縣山本郡鹿渡村	55.18	28.71	46.97	19.05	0.95	0.57	1.81	0.52	1.52	0.017	0.004	—	—	4.82	
10	岐阜縣苗木	44.40	30.05	30.07	34.44	0.76	1.83	1.43	0.45	1.21	0.026	0.036	—	—	—	
11	福島縣相馬郡小高町	41.08	31.25	23.96	38.02	0.46	0.89	1.22	Tr.	4.42	0.140	0.055	0.24	0.09	4.68	
12	岐阜縣苗木	34.36	36.49	8.59	49.34	3.45	1.17	Tr.	0.43	0.39	0.115	0.027	—	—	4.54	

Rutile	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.7
Apatite	0.3	—	0.4	0.7	0.6	—	0.4	0.2	—	—	—	0.3
Pyrite	—	—	—	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—
Magnetite	91.9	75.4	59.0	62.2	73.0	59.4	55.5	60.1	43.1	1.4	—	—
Hematite	0.6	—	—	—	—	15.0	—	5.5	17.2	29.1	24.0	8.6
Anorthite	4.7	3.6	8.3	3.9	—	2.5	4.6	0.3	1.6	1.7	—	—
Corundum	—	2.3	0.5	3.2	1.4	0.2	—	0.7	—	1.2	0.9	1.2
Diopsid	0.1	—	—	—	—	—	0.5	—	0.5	—	—	—
Olivine	1.2	6.6	1.0	8.3	6.3	2.0	2.2	—	—	0.2	1.1	—
Hypersthene	—	—	—	—	—	—	—	4.3	—	—	—	—
Quartz	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.2

著者の一人は既に砂鐵礦の篩別試験結果を發表した。本邦產砂鐵礦は大體 35 乃至 200 メッシュに至る間に在つて、大部分は 0.1 乃至 0.3 mm の徑を有する。而して 200 メッシュ以下の粒子は變質せるもの以外には比較的少ない。砂礫が磨滅に依つて生ずる粒子には極限があつて、それ以上は化學反應に依るの外はないと云はれてゐる。著者等の行へる篩別試験結果は第 2 表及び第 2 圖に示す如く、一般に鹽基性砂鐵は酸性砂鐵に比し、山地砂鐵は海岸砂鐵に比して粒は細微である。大部分は Fine Sand (0.25 乃至 0.10 mm, Holmes 氏に依る) に屬するものであつて、Mud (0.01 mm 以下) と稱し得べきものは海岸砂鐵には全くなく、變質せる山地砂鐵に於ても 10% 以下である。

Table 2. Results of Sizing Tests

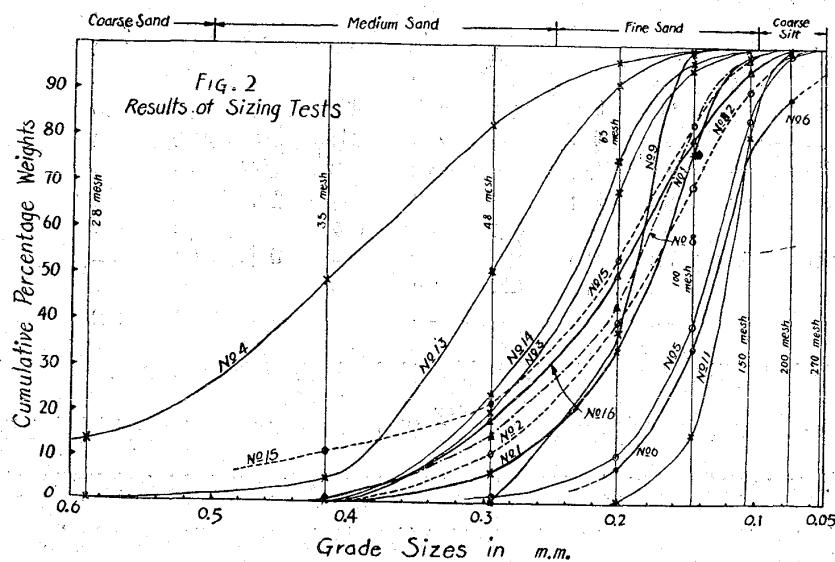
Standard Sieve of U. S. Bur. Stand., Ro-tap Shaker and Stop-rite time switch are used.

Samp taken... 50 grms.  
Total shaking Time... 20 min.

No.	Sizing	+28	28-35	35-48	48-65	65-100	100-150	150-200	200-270	-270
1	{Weight %	—	0.8	6.5	26.8	43.6	20.4	1.6	0.2	0
	{Cumulative %	—	0.8	7.3	34.1	77.7	98.1	99.7	99.9	—
2	{Weight %	—	1.0	11.6	27.8	29.6	20.4	7.8	1.4	—
	{Cumulative %	—	1.0	12.6	40.4	70.0	90.4	98.2	99.6	—
3	{Weight %	—	1.0	19.2	48.2	28.0	2.8	—	—	—
	{Cumulative %	—	1.0	20.2	68.4	96.4	99.2	—	—	—
4	{Weight %	13.8	35.0	57.6	13.6	2.2	0.4	—	—	—
	{Cumul %	13.8	48.8	83.4	97.0	99.2	99.6	—	—	—
5	{Weight %	—	—	2.4	8.6	28.4	44.6	14.8	1.0	—
	{Cumul %	—	—	2.4	11.0	39.4	84.0	98.8	99.8	—
6	{Weight %	—	—	—	8.7	25.5	43.6	10.3	11.9	—
	{Cumul %	—	—	—	8.7	34.2	77.8	88.1	100.0	—
8	{Weight %	0.5	1.3	13.6	28.4	40.8	13.9	0.5	0.1	0.9
	{Cumul %	0.5	1.8	15.4	43.8	84.6	98.5	99.0	99.1	100.0
11	{Weight %	—	—	—	1.1	15.1	65.5	18.3	—	—
	{Cumul %	—	—	—	1.1	16.2	81.7	100.0	—	—
13	{Weight %	0.1	6.1	56.0	41.0	6.0	0.4	—	—	—
	{Cumul %	0.1	6.2	62.2	93.2	99.2	99.6	—	—	—
14	{Weight %	—	0.4	23.6	51.2	22.6	1.8	0.2	—	—
	{Cumul %	—	0.4	24.0	75.2	97.8	99.6	99.8	—	—
15	{Weight %	—	11.0	11.6	31.6	30.6	13.0	1.2	0.4	—
	{Cumul %	—	11.0	22.6	54.2	84.8	97.8	99.0	99.4	—
16	{Weight %	—	1.4	16.6	32.0	30.0	15.6	3.6	0.2	—
	{Cumul %	—	1.4	18.0	50.0	80.0	95.6	99.2	99.4	—
9	{Weight %	—	—	1.2	38.0	60.2	0.4	—	—	—
	{Cumul %	—	—	1.2	39.2	99.4	99.8	—	—	—

## Localities

- |                |                  |                  |
|----------------|------------------|------------------|
| 1. 福岡県 杀島郡 北崎村 | 5. 千葉県 君津郡 佐賀町   | 13. 鳥取県 皆生       |
| 2. 島根県 飯石郡 吉田村 | 6. 青森県 下北郡 東通村野牛 | 14. 北海道 噴火湾      |
| 3. 北海道 山越郡 石倉村 | 8. 岩手県 久慈五番坑     | 15. 久慈二番坑        |
| 4. 鹿児島県 川内地方   | 11. 福島県 相馬郡 小高町  | 16. 廣島県 比婆郡 小坂口村 |
|                |                  | 9. 秋田県 鹿渡村       |



第 2 圖

一般に粒形は球狀であるが山地砂鐵にては然らず、<sup>且</sup>殊に伴隨礦物では然らざるもののが少くない。寫真 1 及び 2 で幾分光りの通過してゐる粒は石英その他の透明な伴隨礦物である。

砂鐵礦を檢鏡の目的上研磨する際は軟化溫度低き硝子中に埋藏して行ふも、その質硬く脆弱なる爲めに最も注意を要するものであつて、磁鐵礦粒の如きは、

最も傷を生じ易い。平滑な研磨面を檢するに、時に裂縫を伴ふことあるも、一般に極めて堅緻であつて氣孔等を有すること少ない。

砂鐵礦は長年月を経過すれば、風化甚だしきことは明かであるが實驗的に明瞭とすることは容易でない。<sup>(6)</sup> Müller 氏は炭酸瓦斯を含む水中に、磁鐵礦の粉末を 7 週間浸漬し原試料に對し 0.3 乃至 1.8% の溶出するのを検出した。著者は朝鮮小延平島産チタン鐵礦外 2 種の砂鐵礦粉末を 504 日間鹽化第二鐵を含む水中に浸漬せるも痕跡のチタンも溶出する認めなかつた。

砂鐵礦の比重は第 1 表中に記載せる如く 4.5 乃至 5.0 の間に在つて、磁鐵礦及び赤鐵礦の何れよりも低く、チタン鐵礦の前後に存在する。これは包藏される礦物の量に依つて變動あるを認められる。珪酸礦物その他に比して、比重高き爲めに、ヘビーソルーションを以て容易に分離し得る。著者は硝酸第一水銀沃化メチル、沃度加里水銀、臭素フォルム等を用ひて分離を行つたが第 2 報に於て述べる考へである。

又一方磁鐵礦、チタン鐵礦等は他の珪酸鹽礦物等より、磁力に依つて分離され品位を高め得る。著者の一人はこの點に就ては既に詳報した。<sup>(7)</sup> 然れ共後述する如く磁鐵礦及びチタン鐵礦は、内部共晶を爲せる以外に固熔體を爲すものあるを以て、これを選別してチタン鐵礦を礦尾とし、又は大部分の酸化チタンを除去する目的を以てしては磁力分離、比重選礦等何れも不可能なるは云ふ迄もない。

斯くの如く製鐵原料としての砂鐵礦は、一般粉鐵礦に酸化チタンを結合せしめたるものと思考せられ得るものにして、幾分の酸化チタンの存在を許容せばその埋藏量、採取法、選礦法等の點に何等の困難を有せず、歸する處、如何に酸化チタンを淨化すべきか、換言せば、酸化チタンは高溫度に於て如何なる性状を有し、他の酸化物と共に如何なる化學的平衡を保有するやを闡明するを先決問題なりと考へられる。

### III 成分鑛物

後述する如く砂鐵鑛中の含チタン鑛物は大部分磁鐵鑛—チタン鐵鑛の二元系又は磁鐵鑛—チタン鐵鑛—赤鐵鑛の三元系中に包含されるもので、確然と3者に區別することは意味をなさない。

(イ) 磁鐵鑛—チタン鐵鑛 チタンを含まざる磁鐵鑛は周知のもので贅言を要しない。酸性砂鐵で含チタン量極めて低きものは大部分これであつて(例へば、福岡縣糸島郡砂鐵)直ちに粉鐵鑛として利用し得る可能性がある。

これに含まれるチタンの状態に就ては從來種々論ぜられた處であるが一般にチタン鐵鑛として含有せらるべきことが明かとなつた。所謂含チタン磁鐵鑛と稱するものは全くこのものであつて砂鐵鑛の最も主要なる成分である。

1)・磁鐵鑛中の含チタン量が低き場合は何等の顯微鏡的組織を示さざるも、 $TiO_2$ として12乃至15%附近のものにては、チタン鐵鑛が磁鐵鑛の結晶面(111)に沿ふて、規則正しき連晶をなせるもの多く極めて著明である。八面體結晶粒を探りて(111)(110)及び(001)の3方向に研磨し(試料は朝鮮産である)強鹽酸にて數秒腐蝕せるに寫真3, 4及び5に示す如く、チタン鐵鑛は腐蝕され難き故白色に現れる。而して(111)及び(110)の兩面に於ては $60^\circ$ に交錯し、(001)面にては $90^\circ$ に交錯する。且つ(111)面では研磨面に平行な板狀結晶の一部を殘留し、(110)面では主軸に一致する方向に現れる結晶は肥大してゐる。これは磁鐵鑛の(111)面に對しチタン鐵鑛は雙晶面(0001)を平行に發達せる板狀結晶と考へられ、磁鐵鑛の單結晶に對しては4組の異なる方向に發達するチタン鐵鑛の結晶があり(但し研磨面に於ては2乃至3組)雙晶に對しては7組の結晶がある。(但し研磨面に於ては3乃至5組)

寫真6は磁鐵鑛の單結晶に連晶するチタン鐵鑛を示す模型である。上記の組織に就ては Rammelsberg 氏が1858年に暗示せる以後 Cathrein, Neef, Küch, Teall 等の諸氏が、何れも記述をなせるも顯微鏡的には Becke 氏が英國 Pfitsch の鑛石中に發見したのを最初としてゐる。以來今日に至る迄その記述をなせる研究者は20人に及んでゐる。(本誌本年2月號著者報文中文獻6参照)鑛物學的に内部共晶(Intergrowth, 以後内晶と稱す)に屬するものであつて、著者は便宜上これを格子狀組織と命名した。

格子狀組織の生成機構に就て Warren 氏、神山氏等はこれを兩鑛物の共晶關係に在るものと解釋せるも、Ramdohr<sup>(11)</sup>氏及び後述する著者の研究結果では、固溶體よりの分相(Entmischung um wandlung)に依るものなること明かである。

この粒の分析結果は  $FeO$  33.72%,  $Fe_2O_3$  37.79%,  $TiO_2$  13.82% で計算に依るチタン鐵鑛( $FeO \cdot TiO_2$ )は 32.25%, 磁鐵鑛は 67.75% で、化學的組成は  $2FeOTiO_2 \cdot 3Fe_3O_4$  に一致する。この結果は顯微鏡下で兩鑛物の占有する面積の比より算出せる値と極めてよく一致した。朝鮮産の鑛石では、チ

タン鐵鑛のラメラは厚さ略々 0.003 mm、結晶は 0.1 乃至 2 mm に長く發達してゐた。砂鐵鑛中に發見する同一組織は比較的鹽基性成因のものに豊富である。かゝる組織を有するものを 460°C で 10 時間水素瓦斯で還元したるに、磁鐵鑛の部分は容易に還元されて金屬鐵を析出せるも、チタン鐵鑛は全く還元せられずして格子狀に殘留した。寫真 7 は (111) 面に平行に研磨せるものでこの時の金屬鐵還元率は 27.95% であつた。

斯くの如く還元反應が内部組織に影響せらるゝは比較的低溫度に於て明かであつて、460°C に於て 10 時間水素瓦斯にて還元せる結果は第 3 表の如くである。

Table 3.

## Results of Reduction Tests.

No.	Localities	Analysis			Red.	Remarks
		FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>		
19	Honkeiko	29.89	65.00	0.00	100.00	Magnetite
1	Fukuoka	28.87	63.99	0.78	71.25	
2	Shimane	31.87	51.98	6.27	23.76	
20	Chosen	33.72	37.79	13.82	27.95	Intergrown crystal of Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> and FeTiO <sub>3</sub>
6	Aomori	27.52	55.99	11.10	35.08	
7	Kagoshima	39.37	38.31	14.01	7.88	Structureless
9	Akita	28.71	46.97	19.05	21.82	
11	Fukushima	32.19	18.79	42.31	6.49	Structureless
17	Chosen	32.14	11.52	43.88	13.65	Intergrown crystal of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and FeTiO <sub>3</sub>
12	Gifu	36.15	8.87	49.93	0.49	Structureless

一般には含チタン量の増大と共に還元率を低下するも、有組織粒に富む青森、秋田砂鐵鑛は鹿児島、岐阜等の大部分無組織より成るものに比して還元率極めて高く、朝鮮産の鑛石も亦組織的影響に依つて還元率が高い。

かゝる影響は高溫となるに従つて次第に減少し、逆つて化學的構成に支配されるに至る。寫真 8, 9 及び 10 は 800°C, 900°C 及び 1,000°C に於て CO 瓦斯で還元せるものの顯微鏡寫真で、砂鐵各粒が獨立な礦物學的構成に基き各々異なるべきこと明かである。

同様の事實はこれを酸化せしむる際も生ずるものであつて、著者は磁鐵鑛及び含チタン磁鐵鑛の内晶粒を酸素氣流中に加熱して酸化せしめた結果、磁鐵鑛の結晶軸に必然的な關係を有し（寫真 11）結晶面に一致する方向に酸化の效果を異にするを知つた。又磁鐵鑛中に内晶せるチタン鐵鑛は 600°C 又はそれ以上の溫度に於て初めて急激な酸化を爲すを知つた。（寫真 12）酸化に關し Gruner 氏は 140 乃至 150°C で極めて緩徐に酸化せしめて、磁鐵鑛の結晶内部より赤鐵鑛の晶出するのを認め、含チタン磁鐵鑛にては (111) 面に平行な方向に赤鐵鑛が内晶するを明かとした。

2). 天產する結晶にはチタンを含有するも組織を示さざる固溶體の相を爲すもの、結晶の一部にのみ格子狀組織を有するもの、又大なるチタン鐵鑛の結晶と細微なるものとの混在せる粒子等少くな

い。(鐵と鋼 11 年 4 月梅津報文寫眞 7,8; 同 13 年 8 月同寫眞 14, 15, 16 及び 17 参照) 固熔體の相をなせるものは研磨面を反射顯微鏡(不透明なるを以て薄片となすも檢鏡不可能)を以て検しては僅かに色澤を異にするのみにして殆んど磁鐵鑛に異なるところなく、磁性に於ても大なる變化なき爲めに頻々誤信することがある。無組織粒の分析の一例を示せば

$$\text{FeO} \quad 37.75 \% \quad \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad 44.20 \% \quad \text{TiO}_2 \quad 11.79 \%$$

分子比より  $\text{FeOTiO}_2 \cdot 2\text{Fe}_3\text{O}_4$  に一致する。第2報に於て述べる如く著者はかかる粒子を熱處理して格子状組織を現出させ又格子状組織のものを再び固熔體となすを得て本系に於ける固熔體の存在を確めた。

3). 酸化チタンの含有量更に大となる時は、磁鐵鑛の等軸晶系を保ち得がたくなつて結晶は逆つてチタン鐵鑛に類すべきものとなる。

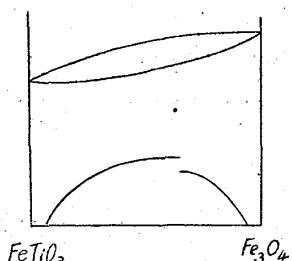
例へば朝鮮産の鑛石に發見せるものは、分析結果よりその成分は  $13 \text{ FeOTiO}_2 \cdot 10\text{Fe}_3\text{O}_4$  と推定され内晶する磁鐵鑛は平行な層状をなして發達してゐた。(寫眞 13) 結晶の外貌は等軸晶系の八面體に一致するも真空中  $1,000^{\circ}\text{C}$  に 1 時間加熱せるに、このラメラに平行な方向に劈開完全なるを認めた。著者はこれに依つて結晶系が、チタン鐵鑛の六方晶系に移行せるものと考へた。ラメラの幅は  $0.0017$  乃至  $0.01 \text{ mm}$ 、通常は  $0.003 \text{ mm}$  のもの多く長さは  $0.06 \text{ mm}$  に達するものもあつた。

寫眞 14 及び 15 は更に特別な場合であつて此累層結晶の内部にチタン鐵鑛が更に 2 次的に内晶してゐる。1 次の内晶鑛物が磁鐵鑛に非ずして赤鐵鑛なる場合は、此 2 次的なチタン鐵鑛は格子状に現れる事は絶対になく理論上これと平行な累層結晶として内晶する。斯くの如く 2 次鑛物がチタン鐵鑛のみなる點より見るも本系に於て結晶系の變移すべき成分に於ては、チタン鐵鑛の析出溫度は磁鐵鑛の夫より低き事は容易に推定され得る處にして分相反應は此部分に於て 2 階段を有すと考へられる。

著者は Ramdohr 氏に従つて、本系のチタン鐵鑛側の鑛物に對して Magnetoilmenite と稱し、磁鐵鑛側のものに對し Ilmenomagnetite と稱するを便とするを提言したい。

上記の累層結晶が赤鐵鑛に非ずして磁鐵鑛なることは、酸に依る腐蝕の速度、並に偏光々線に依つ

て光學的等方性 (Isotropism) を檢することでも確め得た。本系に就て多くの研究者の報告せる處を綜合するも、結晶系の變移するは  $\text{TiO}_2$  として 20% 附近を含有するものなることが考へられる。(本誌 2 月號著者報文第 1 圖参照) 第2報に於て後述する如く著者は本系の鑛物を種々の溫度に熱處理試験を爲せる結果その狀態圖を第3圖の如



第 3 圖

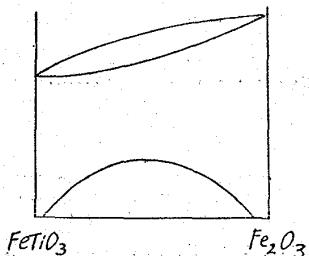
く推定した。

4). 更にチタン含有量高き場合は、チタン鐵鑛—磁鐵鑛系として天產することは稀で必然的に赤鐵鑛を包含して 3 元系となる。本邦產砂鐵鑛中比較的高チタン含有量の福島縣小高町海岸砂鐵の如きは磁鐵鑛の含有する量は他に比して急激に減少してゐる。

(口) チタン鐵鑛—赤鐵鑛 チタン鐵鑛は  $\text{FeOTiO}_2$  を以てその化學的組成を表示さるゝも、必然的に多少の酸化第二鐵を含有するを以て、一般には  $m\text{-FeO}\cdot\text{TiO}_2 + n\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を以て表はすべきである。本邦產砂鐵鑛に於て酸化チタン 30% 以上を含有するものは、大部分この粒子より成り（一般に  $m > 2n$ ）兩鑛物の分子容は極めて近接し、（チタン鐵鑛 31.9, 赤鐵鑛 30.7）結晶系又一致するを以て固熔體を爲すとの想像は容易である。

著者の研究結果では本系は完全な固熔體の相を有し、低溫度に於て不溶解となりて兩成分に分相する。（第2報に述ぶ）著者は本系の狀態圖を第4圖の如く推定せるも Königsberger 氏の發見せる變態點  $215^\circ$  を採れば、この溫度以下に於て分相反應は些少の變化を生ずべきであらう。

本系の分相反應は磁鐵鑛—チタン鐵鑛系に於て見ると全く同様であるが内晶せる赤鐵鑛の組織は所謂累層組織 (Lath-Shaped Structure) である。（内晶せるチタン鐵鑛も同様）



第 4 圖

朝鮮小延平島產の鑛石を研磨し檢鏡せるに寫真 16 に示す如く赤鐵鑛は平行な帶狀をなしてゐる。諸國の Ekersund や Kragerö 產のものにも見出され、本邦產砂鐵鑛にも見出される。（鐵と鋼 11 年 4 月、梅津報文中寫真 1 及び 3 参照）これをチタン鐵鑛の (1011) 及び (0001) の面に平行に研磨し赤鐵鑛が (0001) 面に平行な板狀結晶なるを知つた。（寫真 17 及び 18）

内晶せる赤鐵鑛は產地に依りて大きさに變動あるも朝鮮產鑛石に於ては 0.002mm の厚さで 0.01 乃至 0.03 mm の範圍に發達してゐるが諸國產のものにては更に細微にして厚さ 0.0002 mm に達せざるもののが少くなかつた。上記が赤鐵鑛なる事實は分析上より思考せらるゝも猶次の諸點より確定される。

1・酸に依る腐蝕度。強鹽酸では磁鐵鑛に比して赤鐵鑛はその速度が遅きも、チタン鐵鑛に比して甚だしく早い。（寫真 19）

2・顯微鏡下で通常光線に依つて示す色は、チタン鐵鑛、磁鐵鑛に比し、何れよりも白色に近い。又偏光々線にて、磁鐵鑛が等方性なるに對し赤鐵鑛は不等方性 (Anisotropic) である。

3・容易に還元瓦斯に依りて還元される。寫真 21 は  $900^\circ\text{C}$  で 2 時間一酸化炭素瓦斯で還元せるものにして析出せる金屬鐵中には、全く未還元物質を殘留しない。

4・鑛物學的事實。Ekersund 產の鑛石中にはこの赤鐵鑛に更に 2 次的に内晶せるチタン鐵鑛を認めた。而して晶出の方向は赤鐵鑛の方向と一致し兩鑛物は一致せる對稱軸を共有する。

寫真 22 は研磨せる儘なるがこれを鹽酸及び強酸にて腐蝕し容易に兩鑛物を判定し得る。（寫真 23 及び 24）

これと全く同様なる事實は Raithdohr 氏 Osborne 氏等も報告してゐる。

こゝに内晶せる赤鐵鑛は通常のものに比し磁性大なる點を異にする。Osborne 氏はこれを純粹な

Table 4.

Charge	Magnetic Strength; Gauss	Attracted		Chem. Analysis		
		grms	%	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Original	—	—	—	32.14	11.52	43.88
<0.074mm. 50grms	1,000	0.69	1.38	—	—	—
"	1,500	0.82	1.64	—	—	—
0.1~0.2mm. 50grms	2,000	0.95	1.90	—	—	—

る赤鐵鑛と考へず幾分磁鐵鑛を固熔體として含有するものと考へた。著者は朝鮮小延平島産チタン鐵鑛(2次的内晶を有せざるもの)を200 メッシュ以下に破碎し、デヴィス氏磁選機で濕式に磁選した結果は第4表の如くである。

その引着重量は極めて少量で、混在せる磁鐵鑛と考へ得られ、内晶せる赤鐵鑛が殊に磁性大なるものとも思はれない。

この種の鑛石の分析結果は次の如くである。(第5表)

Table 5.

No.	Localities	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	S.G.
17	Koempei-to, Chosen.	32.14	11.52	43.88	4.49	2.23	Tr.	0.19	5.43	Tr.	0.003	0.0	Tr.	4.57
18	Ekersund, Norway.	33.43	32.39	29.28	0.29	Tr.	0.61	Tr.	1.32	—	—	—	—	4.78
		Ilmenite	Magnetite	Hematite	Anorthite	Corundum	Diopsid	Olivine	Quartz					
Norm		80.1	—	11.5	0.6	2.0	3.4	—	2.2					
Koempei-to, Chosen		—		—	—	—	—	—	—					
Ekersund, Norway		55.7	24.6	15.4	—	—	—	—	—	0.7	—			

本系中赤鐵鑛に富める成分の鑛物は砂鐵鑛に見出されない。遊離の赤鐵鑛として含有されるものは砂鐵鑛の存在状態と密接なる關係があつて丘陵山地の砂鐵に於ては磁鐵鑛その他の變質に依つて招來されたものが大部分で鑛粒の界面に沿ふて赤鐵鑛が生成されたるものは頻々見受ける。

#### (八) 其 他

1) 酸性砂鐵に於ては、酸化チタンは榍鐵鑛( $\text{CaTiSiO}_5$ ) ペロフスカイト( $\text{CaTiO}_3$ ) 又は金紅石( $\text{TiO}_2$ ) の形を採り易いことは考へられてゐるが、これらの遊離の粒子は自然淘汰に依つて容易に分離され結晶内部に包藏されたもののみが見出されるに過ぎない。チタン鐵鑛を薄片として検すれば結晶粒の境界に沿ふて透明な分解生成物(Leucoxen)を見ることがある。

ロイコクセンは多くの人々に依つて  $\text{CaTiSiO}_5$ ,  $\text{CaTiO}_3$  等と推定された。Brunton 氏は多數の薄片中より含チタン鑛物として僅かにチタン輝石のみを認めたと報じてゐる。<sup>(16)</sup>

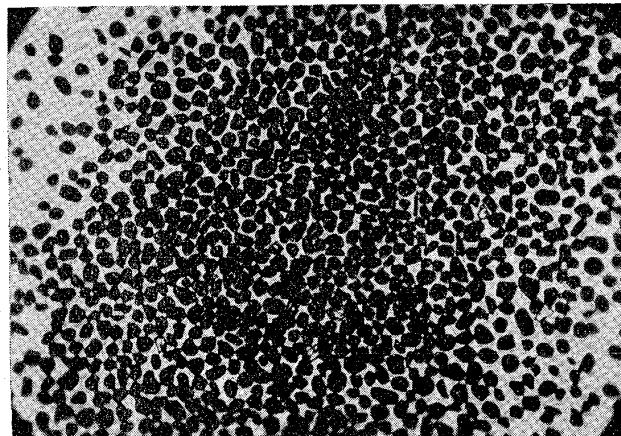
2) 丘陵、山地の砂鐵にては變質甚だしく多量の褐鐵鑛を以て膠結せられ、赤褐色、紫褐色の外貌を呈し、磁鐵鑛の微粒は粉碎せざれば認め得ないものがある。岩手縣久慈地方、青森縣野牛地方の洪積層の砂鐵はその適例である。長谷川博士の分析では野牛地方の砂鐵の化合水量は 0.7 乃至 6 % で水洗に依つて含水酸化鐵鑛並に褐鐵鑛の多量を流出する危険が少くない。<sup>(17)</sup>

3) 一般に酸性砂鐵には副鑛物として珪砂、雲母、輝石属のもの多く、鹽基性砂鐵には紫蘇輝石角閃石の類を伴隨する。(未完)

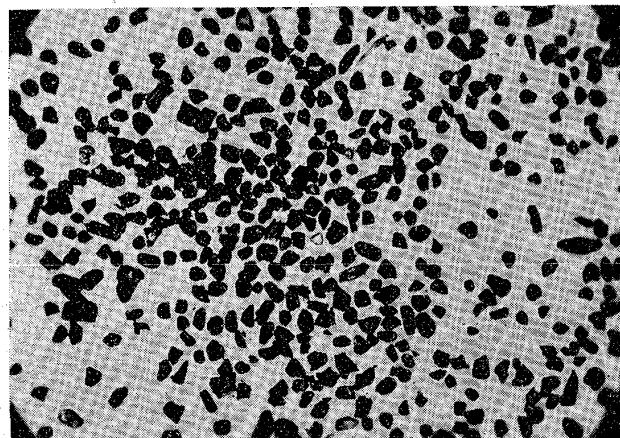
## 參 考

## 論 文

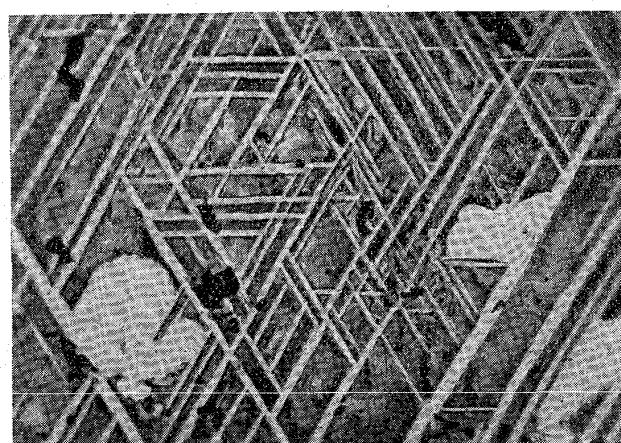
1. 井上、梅津 鐵と鋼 11 年 4 月 (1922)  
 2. 梅津 同 13 年 8 月 (1924)  
 3. 井上、梅津 同 11 年 1 月 (1922)  
 4. 梅津 同 13 年 8 月 (1924)  
 5. W. H. Bucher Amer. J. Sci. 47(1919)  
     149—242  
 6. F. W. Clarke U. S. Geol. Surv. Bull.  
     770, (1921) 481  
 7. 井上、梅津 鐵と鋼 11 年 1 月 (1922) 及び 2 月  
 8. F. Becke Tscher. min. petr. Mitt.  
     7 (1886) 200  
 9. C. H. Warren Econ. Geol. 13 (1918)  
     419—446
10. 神山 地質學雜誌 36 卷 (昭和 4、1929) 12  
 11. P. Ramdohr N. Jahrb. Min. Geol. Paläon.  
     B. B. 54, Abt. A. (1926) 307—341  
 12. J. W. Gruner Econ. Geol. 21 (1926) 375  
 13. S. Königsberger Ann. Phys. 32 (1910) 179  
 14. P. Ramdohr 前出  
 15. F. F. Osborne Diss. Yale (1928), Econ.  
     Geol. 23 (1928) 442  
 16. S. Brunton Econ. Geol. 8 (1913) 670  
 17. 長谷川 製鐵所研究報告 Vol. 6, No. 1  
     (大正 15, 1926) p. 12



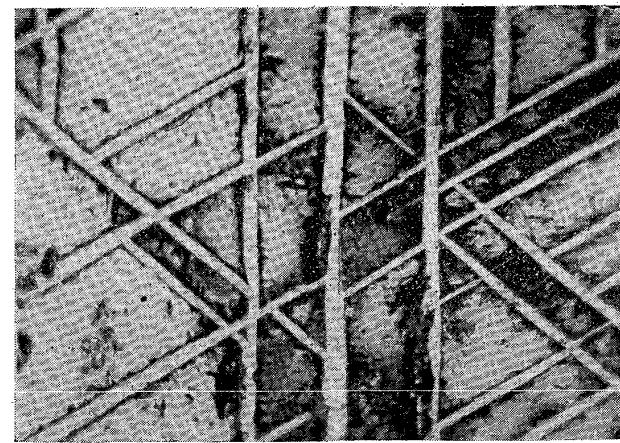
No. 1.            $\times 10$   
 Beach sand from Fukushima.



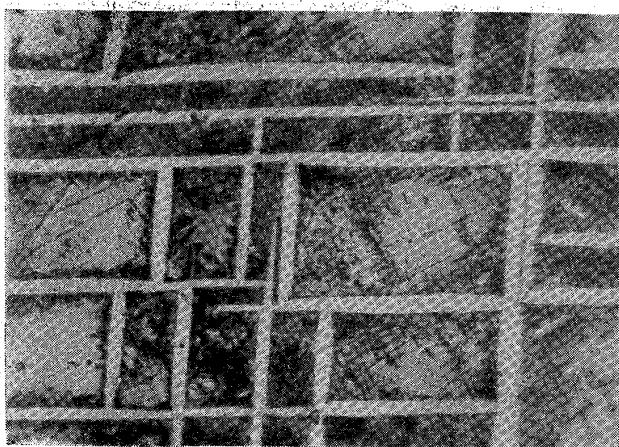
No. 2.            $\times 10$   
 Hill sand from Noshi, Aomori pref.



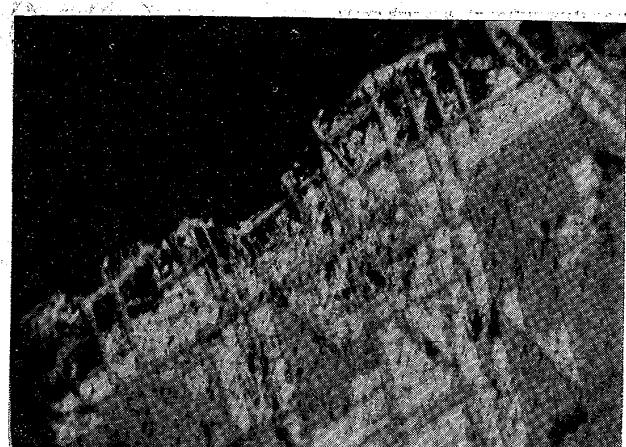
No. 3.            $\times 250$   
 Titaniferous Magnetite, (Chosen) etched  
 by HCl. Section parallel to 111.



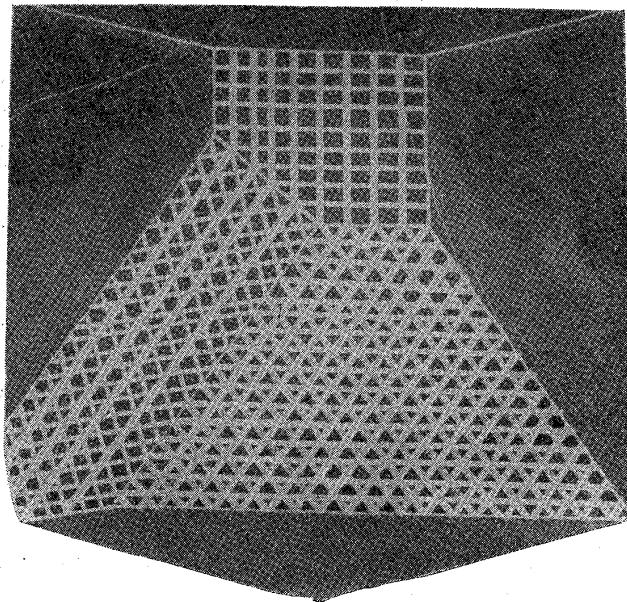
No. 4.            $\times 250$   
 Ditto parallel to 110.



No. 5.       $\times 250$   
Ditto parallel to 001.



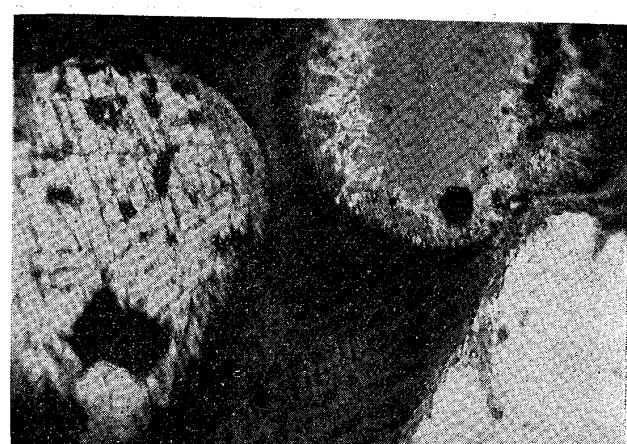
No. 7.       $\times 500$   
Ditto parallel to 111.  
Reduced at 460°C for 10 hrs. with H<sub>2</sub> gas.



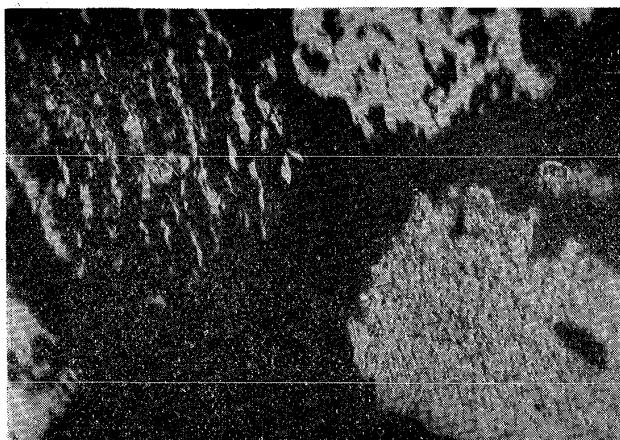
No. 6. White lamellä ..... Ilmenite  
Black ground mass ..... Magnetite



No. 8.       $\times 250$   
Iron sand from Akita, reduced at 812°C for 2 hrs.  
with CO gas.  
Red. % ..... 49.53



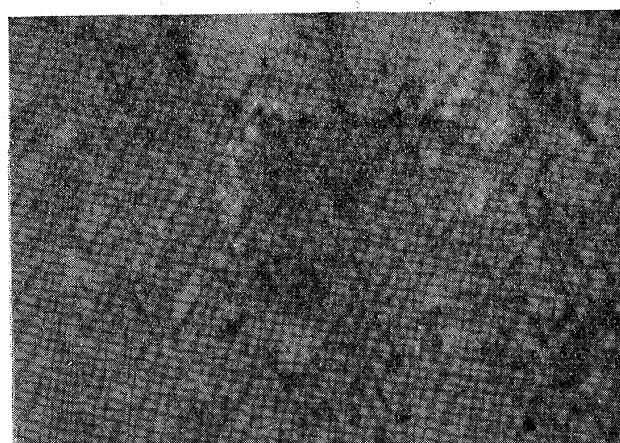
No. 9.       $\times 250$   
Iron sand from Aomori, reduced at 911°C  
for 2 hrs. with CO gas.  
Red. % ..... 89.52



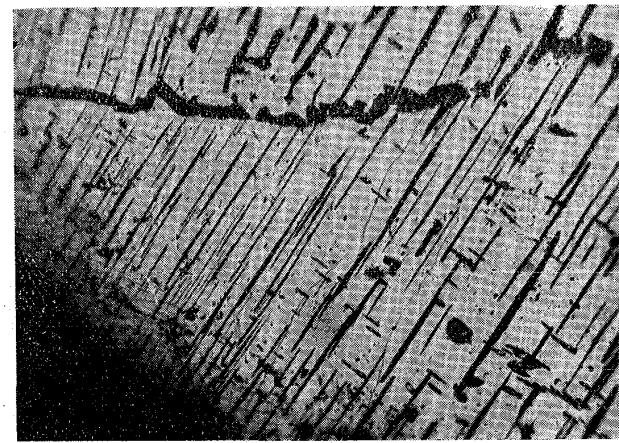
No. 10.  $\times 250$   
Iron sand from Kagoshima, reduced at  
1,008°C for 2 hrs. with CO gas.  
Red.% ..... 99.91



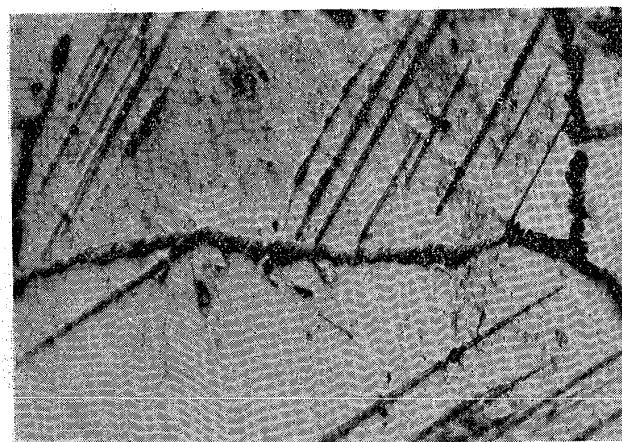
No. 11.  $\times 200$   
Magnetite from Ogushi, oxidized at  
600°C for 2 hrs. with O<sub>2</sub> gas.



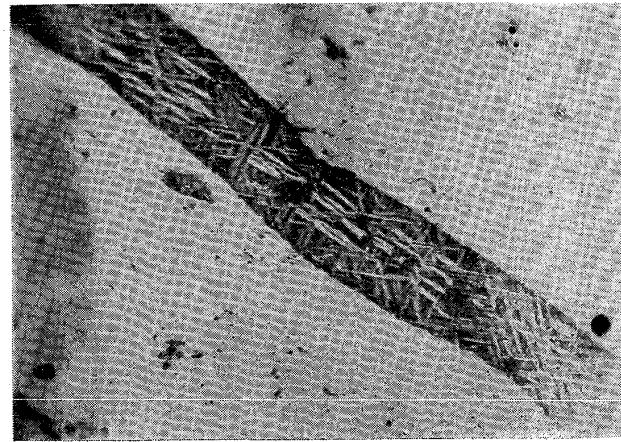
No. 12.  $\times 500$   
Titaniferous magnetite from Chosen, oxidized  
at 600°C for 1 hr. with O<sub>2</sub> gas.



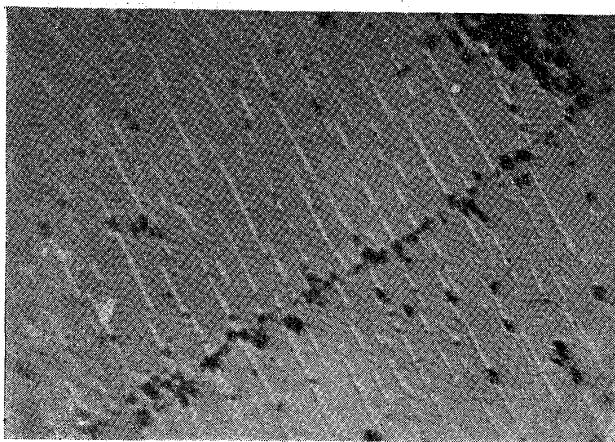
No. 13.  $\times 100$   
Magnetoilmenite from Chosen, etched  
by HCl.



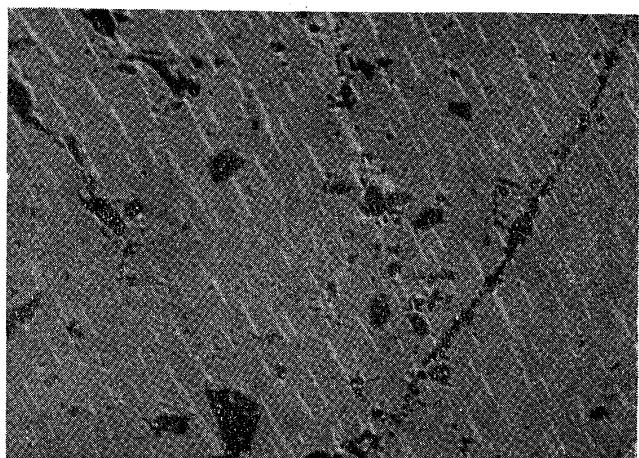
No. 14.  $\times 100$   
Ditto etched by HCl.



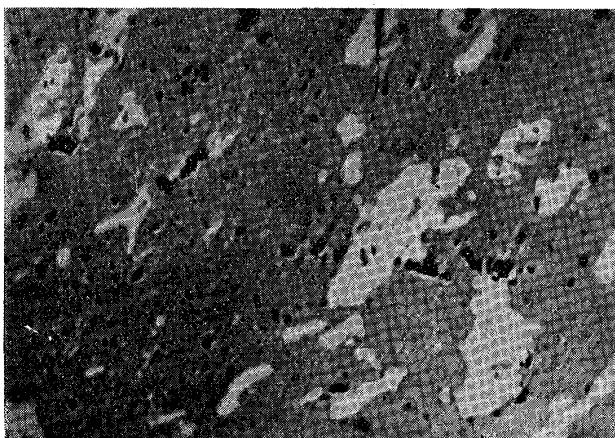
No. 15.  $\times 300$   
Same as No. 14, enlarged.



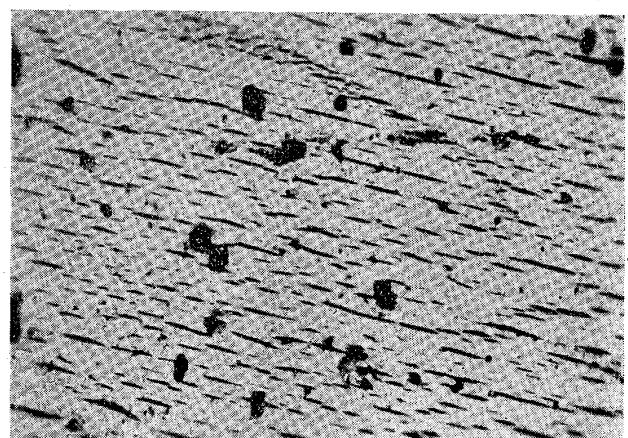
No. 16.       $\times 250$   
Ilmenite from Chosen, not etched.



No. 17.       $\times 250$   
Ditto parallel to 1011, not etched.



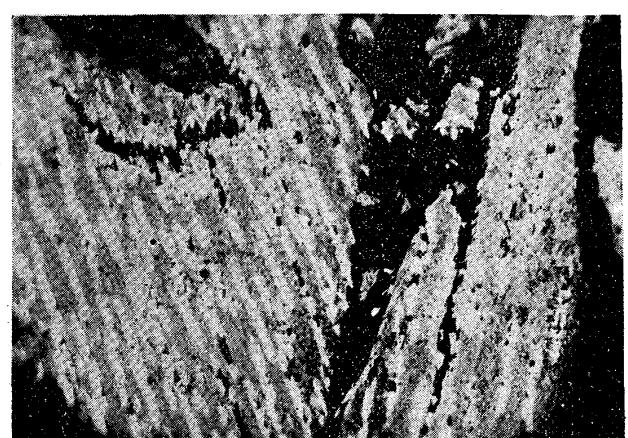
No. 18.       $\times 250$   
Ditto parallel to 00001, or oR, not etched.



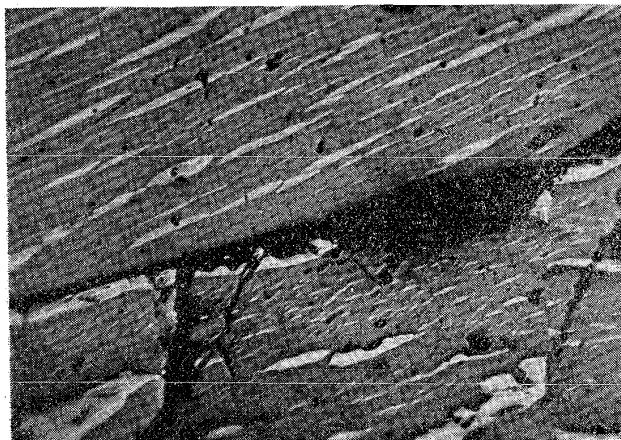
No. 19.       $\times 200$   
Ilmenite from Chosen, etched by HCl.



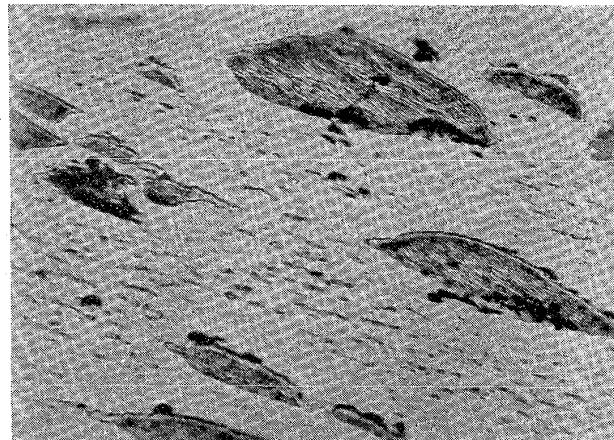
No. 20.       $\times 120$   
Ditto etched by HF acid.



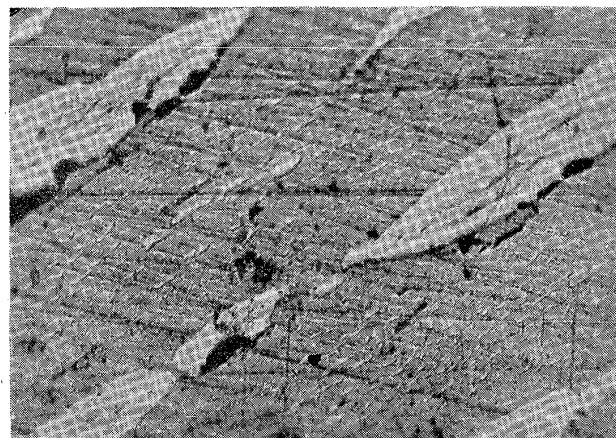
No. 21.       $\times 250$   
Ditto reduced at 900°C for 2 hrs. with CO gas.



No. 23  $\times 100$   
Ilmenite from Ekersund, Norway not etched.



No. 23  $\times 250$   
Ditto etched by HCl.



No. 24  $\times 250$   
Ditto etched by HF acid.

## 内燃機関用鑄鐵製ピストンリングの材質に就いて

渡邊一郎

(1) Remarks for the practical engineers, manufacturing Piston Rings for the internal combustion engine

(2) Control the elements which has the influences on the properties such as, Carbon—both graphitic carbon and Combined Carbon—, phosphorus and Manganese etc,

(3) After the long services the Causes of the destruction which chiefly influenced by the decompositions of the free cementite, the pearlitic matrix and the growth of the graphitic carbon etc.

(4) Indicate the future tendencies for the manufacturing of Piston Rings being such as "Semi-Steel" or "Pearlitic cast iron" or else "Special cast iron" or "Sorbitic Cast iron."

内燃機関のシリンダー内の爆發せる瓦斯の勢力を漏洩することなく完全にピストンに傳ふる爲には  
シリンダー壁とピストンとの間隙を弾力に富めるピストンリングに因つて填めねばならぬ。