



Title	ドブレー鉍類似結晶の合成に関する研究
Author(s)	西田, 恵三; Nishida, Keizo; 青木, 達也 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 121-130
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40873
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_121-130.pdf



ドブレー鉱類似結晶の合成に関する研究

西 田 恵 三*

青 木 達 也*

(昭和43年1月16日受理)

On the Synthesis of Cubic Sulfide Crystals Similar to Daubréelite

Keizo NISHIDA*

Tatsuya AOKI*

(Received January 16, 1968)

Abstract

Cubic crystals, similar to daubréelite, have been found in the sulfide scales of Fe-Al-Cr alloys.

In this paper, these crystals were synthesized by heating a mixture of Fe, Al and Cr powders in sulfur vapor under 1 atm. The structure of the crystal and other properties were studied by the X-ray diffraction method.

The results obtained were as follows:

1) Sulfides of the Fe-Al-Cr system and the Al-Cr system were found to be cubic and similar to daubréelite within a certain range of their compositions, but those of the Fe-Al system were quite different from the above mentioned crystal.

2) Al seems to enter into the B(16 d) site in the crystals of the Fe-Al-Cr-S system, and into the A(8 a) site in the crystals of the Al-Cr-S system.

3) The lattice parameter changed with the composition of a system, showing an increase in Al content regardless of the presence or absence of Fe.

1. 緒 言

これまで、各種鉄合金ならびに合金鑄鉄の耐硫化性に関する研究によって、合金元素としては、Al; Cr が有効であり、また、Al と Cr を同時に添加した鉄合金を硫化腐食した場合、生じた硫化物スケールの中には、Fe-Cr 合金の場合に生成した、いわゆるドブレー鉱に類似した立方結晶が存在することが明らかにされた。しかし、この類似結晶については、結晶の構成、その他について何等研究されていない。

著者らは、さきに、ドブレー鉱の合成について、その生成条件、ならびに生成した硫化物

* 金属化学研究施設

* Metals Research Institute

の格子常数の比較をしたが¹⁾、このドブレー鉱がさらに他の元素の添加によって、結晶構造、その他がいかに変化するかを研究することは、この結晶の耐硫化性に対する効果を考える上に基礎となる知識を提供するとともに、ひいては、耐硫化性合金開発の発端ともなることが期待できる。このような見地から、Fe-Al-Cr 3元系の2~3の組成の粉末混合試料を硫化して、ドブレー鉱類似結晶を合成し、X線回折法によって、その結晶構造その他を検討した。

ドブレー鉱というのは、1910年代に、隕鉄の中から見出され、発見者の名にちなんで daubréelite と名付けられたが、1943年、Sweden の D. Lundqvist がこの結晶を合成して、その結晶構造を示した²⁾。これによれば、組成は FeCr_2S_4 であり、格子常数は約 10 \AA 、unit cell 中には56個の原子があり、これが Fe-Cr 合金の硫化スケール中に見出されている訳である。

2. 実験方法

合成素材としては、市販電解鉄粉 (99.9%Fe)、還元クロム粉 (99.2%Cr) および市販1級硫黄を使用した。Al 素材として 99.99% 級の Al イゴットから、ヤスリ粉末を作製して用いた。

これら素材を Fig. 1 に示すような各種組成割合に混合して、合計 1g とし、これに計算よりも過剰の硫黄を用い、先のドブレー鉱の場合と同様に、石英管中に 10^{-6} mmHg のオーダーまで減圧、封入し、これを二段加熱炉で $1200^\circ\text{C}-10 \text{ hr}$; $950^\circ\text{C}-40 \text{ hr}$ 、1気圧の硫黄蒸気圧で合成した。この加熱温度条件は、ドブレー鉱の生成条件 ($1200^\circ\text{C}-50 \text{ hr}$; $950^\circ\text{C}-30 \text{ hr}$) より、一律に、高温加熱の時間を減少させた。これは反応の第1段階で生成すると考えられる FeS および Al_2S_3 が、 1200°C 以下の融点を有しているので、ドブレー鉱よりは、反応が早いと考えたからである。

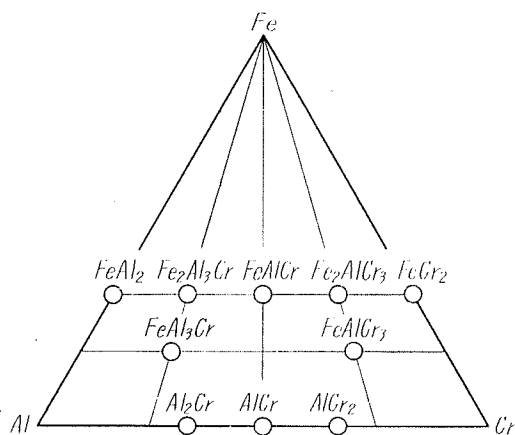


Fig. 1. Composition of the stuffs.

加熱反応後、 $\text{CrK}\alpha$ を使用して各試料を X 線的に調査し、ドブレー鉱類似結晶の格子常数、各回折環の強度の比較をするとともに、各種結晶構成配列に対する相対積分強度の計算値との比較から、可能な原子配列を推定した。なお、最初の合成目標の試料の金属組成は Fig. 1 に示すとおりであり、たとえば、 FeCr_2S_4 が合成できることから、これの Cr が Al に置換された場合、あるいは、極端に Fe の入らない場合には合成が可能か、否かを知る目的である。

3. 実験結果および考察

(1) 各合成試料の肉眼観察結果を Table 1 に一括して示す。これによると、Al が多い組

Table 1. Observation of synthesized samples.

Composition of stuff	Heating condition	Color	State	Smell of H ₂ S	Contact with quartz tube	Note
FeAl ₂	1200°C-5 hr; 1000°C-45 hr	black	sponge	feel	contact	} same state
"	1200°C-5 hr; 600°C-45 hr	"	"	"	"	
"	1200°C-30 hr	"	"	"	"	
FeAl ₃ Cr	1200°C-10 hr; 950°C-40 hr	"	"	"	"	rough surface
Fe ₂ Al ₃ Cr	"	"	"	"	"	"
FeAlCr	"	dark grey	"	"	"	"
FeAlCr ₃	"	silver white tail: black	dense, lumpy tail: sponge	a little	little	daubréelite-like
Fe ₂ AlCr ₃	"	silver white with luster	dense, lumpy	little	"	"
AlCr ₂	"	grey	sponge or lumpy	a little	contact	"
AlCr	"	"	dense, lumpy	feel	"	"
Al ₂ Cr	"	"	"	"	"	"

成ほど、一般にスポンジ状、黒色となる傾向があり、Crが多いほど、銀白色に近く、緻密塊状になる傾向がある。また、H₂Sの臭いを発するのはAl含有量の多い試料であり、これは試料中のAl₂S₃あるいは類似化合物が、大気中の水分により加水分解された結果と思われるが、いずれも、Al₂S₃はX線的に認められなかった。

(2) FeAl₂S_yの組成の試料を除いては、すべての試料がCubicであることが認められたので、これらX線回折環の高角度の(511, 333)および(440)から、格子常数を計算した結果をFig. 2に示す。回折図の読み取りから生ずる誤差は0.01 Å以内であると考えられるため、それ以上の差では、有意性があると思われ、ドブレー鉄において、Crの代りにAlが

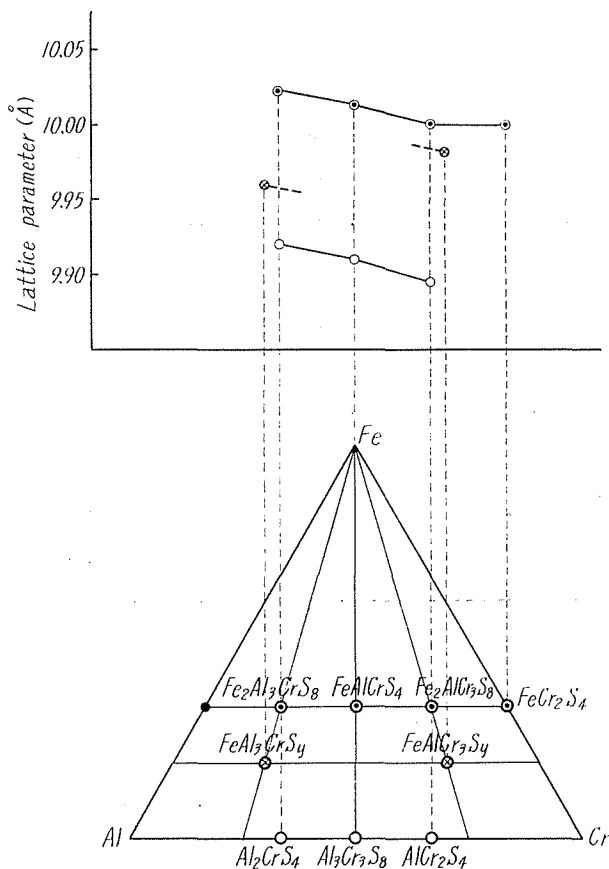


Fig. 2. Lattice parameter of each synthesized sulfide.

入ると、格子常数が増す傾向がある。また、Fe を含まない場合にも、同様に、Al の増加とともに、格子常数が増加している。一方、Fe の有無によっては、著しく変化することがわかる(約 $0.1 \text{ \AA} \equiv$ 約 1%)。

(3) CrK α で得られた回折図を便宜上、すべて 440 回折を同一の強さにして比較したものが、Fig. 3 a, b である。ここで、矢印を付したものは、他物質の回折線であり、FeS または CrS が考えられるが、両者は大体同じ位置に表われるため、いずれか区別しがたい。しかし、一般に Cr の多い試料に多くみられたことから、たぶん CrS の回折線であると思われる。したがって、Fig. 1 の組成の位置とは幾分異なり、実際にはもっと Cr の少ない位置に併行にずれているものと予想されが、格子常数の変化からみると、完全にずれていることはないと思われる。

これらの回折図をみると、組成によって、かなりの変化が認められており、これらの主な

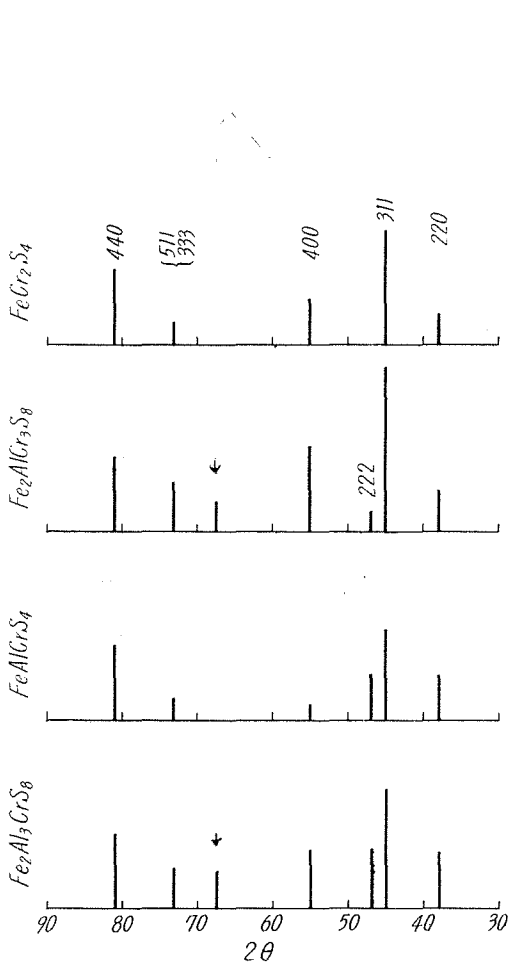


Fig. 3 a. X-ray diffraction patterns from synthesized sulfides. (1)

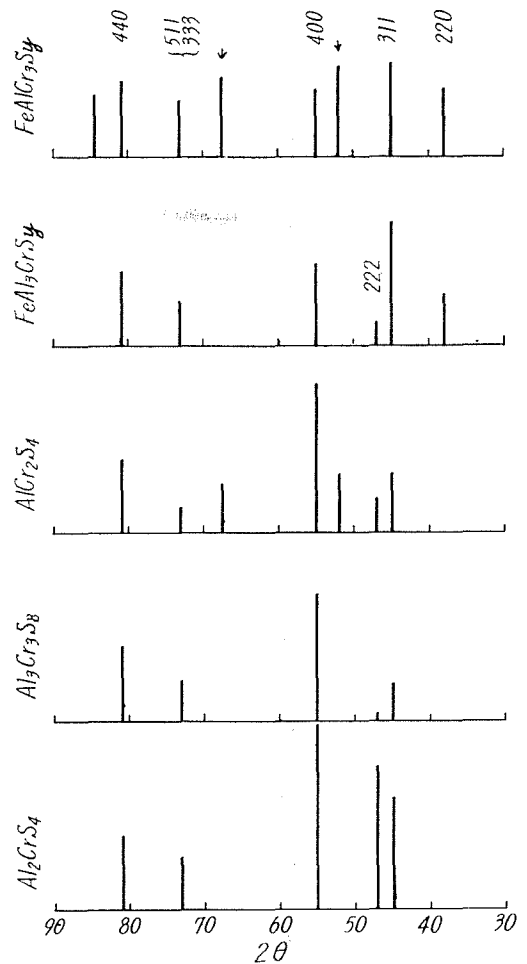


Fig. 3 b. X-ray diffraction patterns from synthesized sulfides. (2)

Table 2. Characteristics of observed diffraction intensity (CrK α).

Composition of sample	Characteristic
FeCr ₂ S ₄	(222) does not appear. (400) < (311)
FeAl ₂ Cr ₃ S ₈	(222) appears.
FeAlCrS ₄	(222) is very strong, and stronger than (400). (511, 333) is as strong as (400).
Fe ₂ Al ₃ CrS ₈	(222) is as strong as (400).
FeAlCr ₃ S ₇	(222) does not appear. (400) > (311)
FeAl ₃ CrS ₇	(222) appears. (400) < (311)
AlCr ₂ S ₄	(222) appears. (220) does not appear. (400) ≫ (311) (440) is weak a little.
Al ₃ Cr ₃ S ₈	(220) does not appear. (400) ≫ (311)
Al ₂ CrS ₄	(222) > (311), (400) ≫ (311) (220) does not appear. (440) is weak a little.

る点をあげると Table 2 のとおりである。

さらに、一般に言い得ることは、

- i) Al 原子濃度の増加とともに、222 回折が強くなっている。
- ii) また、Fe を含まない結晶では、220 回折がない。
- iii) さらに、Fe を含まない結晶では、400 回折 ≫ 311 回折。

以上の実験結果について考えるため、ドブレー鉱について計算した根拠にもとづいて、その各原子の配列の位置を変えた場合にいかなる強度で示されるか、いわゆる相対積分強度を計算した。

Fig. 4 にドブレー鉱の結晶模型を示したが、これは Subcell 8 個のうち、手前の 4 個のみを示したものである。この結晶構造は、いわゆるスピネル型と言われるもので、A^{II} B₂^{III} S₄^{IV} の型であり、A は 8 a site にあり、B は 16 d site にあると言われている。

そして、これの各面から回折される相対積分強度は

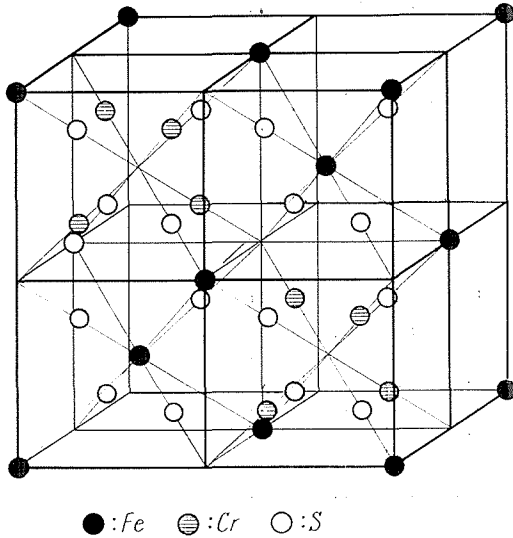


Fig. 4. The structure model of FeCr_2S_4 .

すべて併進とした。

この計算の結果、さきの i) については、Al が B site に入った場合の計算結果とよく一致している。すなわち、222 回折の構造因子は、 $F_{222}=f_B-2f_S$ で表わされ、この場合、 f_B は同種イオンのみでなく、一般に、次式で表わされる。

$$f_B = (f_1 + f_2 + \dots + f_n) / n$$

$$(222) \text{ 面上では } n=16$$

したがって、B site に、原子番号の小さな原子が入るほど、 f_B は小となり、 $|f_B-2f_S|$ は大と

Table 3. Structure factor for $\text{Fe}_2\text{AlCr}_3\text{S}_8$.
(Fe enters into A site and Al, Cr enter into B site)

hkl	F	$I/I_0 \text{ calc.}$
111	$2(1+i)(2f_{\text{Fe}} + \sqrt{2} f_{\text{Al}} + 3\sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	7.7
200	$-4i(f_{\text{Al}} - f_{\text{Cr}})$	1.0
220	$4(2f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}} + f_{\text{Cr}})$	39.0
311	$2(1-i)(2f_{\text{Fe}} + \sqrt{2} f_{\text{Al}} + \sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	45.5
222	$4i(f_{\text{Al}} + 3f_{\text{Cr}} - 8f_S)$	2.9
400	$4(2f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}} - 3f_{\text{Cr}} - 8f_S)$	26.3
331	$2(1+i)(2f_{\text{Fe}} - \sqrt{2} f_{\text{Al}} - \sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	—
420	$4i(f_{\text{Al}} - f_{\text{Cr}})$	—
422	$4(2f_{\text{Fe}} + f_{\text{Al}} - f_{\text{Cr}})$	4.2
511	$2(1+i)(2f_{\text{Fe}} - \sqrt{2} f_{\text{Al}} + 3\sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	} 24.4
333	$2(1-i)(2f_{\text{Fe}} - \sqrt{2} f_{\text{Al}} + 3\sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	
440	$4(2f_{\text{Fe}} + f_{\text{Al}} + 3f_{\text{Cr}} + 8f_S)$	50.0

$$I = |F|^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right)$$

F : 構造因子

P : 多重度因子

θ : Bragg 角

で示され、だいたい格子常数一定とすると、各面で、原子種の変化に対して変化するのは、構造因子 F である。したがって、Fe, Al, Cr 各原子が、主として、A site にあるか、B site にあるかについて、主な配列の相対積分強度を計算したものが、Table 3~7 である。計算に当っては、 $\text{CrK}\alpha$ を用い、これの各原子種による吸収度合は無視し、また Subcell における配列は、す

Table 4 a. Structure factor for FeAlCrS_4
(Fe enters into A site and Al, Cr enter into B site)

hkl	F	I/I_0 calc.
111	$4(1+i)(f_{\text{Fe}}-\sqrt{2}f_{\text{Al}})$	2.5
200	0	0
220	$8f_{\text{Fe}}$	20.2
311	$4(1-i)(f_{\text{Fe}}+\sqrt{2}f_{\text{Al}})$	66.7
222	$8i(f_{\text{Al}}+f_{\text{Cr}}-4f_{\text{S}})$	6.7
400	$8(f_{\text{Fe}}-f_{\text{Al}}-f_{\text{Cr}}-4f_{\text{S}})$	24.5
331	$4(1+i)(f_{\text{Fe}}-\sqrt{2}f_{\text{Cr}})$	—
420	$-8i(f_{\text{Al}}-f_{\text{Cr}})$	1.8
422	$8f_{\text{Fe}}$	7.1
511	$4(1+i)(f_{\text{Fe}}+\sqrt{2}f_{\text{Al}})$	} 11.0
333	$4(1-i)(f_{\text{Fe}}+\sqrt{2}f_{\text{Al}})$	
440	$8(f_{\text{Fe}}+f_{\text{Al}}+f_{\text{Cr}}+4f_{\text{S}})$	50.0

Table 4 b. Structure factor for FeAlCrS_4
(Al enters into A site and Fe, Cr enter into B site)

hkl	F	I/I_0 calc.
111	$4(1+i)(f_{\text{Al}}-\sqrt{2}f_{\text{Fe}})$	26.1
200	0	0
220	$8f_{\text{Al}}$	5.9
311	$4(1-i)(f_{\text{Al}}+\sqrt{2}f_{\text{Cr}})$	50.5
222	$8i(f_{\text{Fe}}+f_{\text{Cr}}-4f_{\text{S}})$	1.4
400	$8(f_{\text{Al}}-f_{\text{Fe}}-f_{\text{Cr}}-4f_{\text{S}})$	60.8
331	$4(1+i)(f_{\text{Al}}-\sqrt{2}f_{\text{Cr}})$	4.5
420	$-8i(f_{\text{Fe}}-f_{\text{Cr}})$	—
422	$8f_{\text{Al}}$	2.3
511	$4(1+i)(f_{\text{Al}}+\sqrt{2}f_{\text{Fe}})$	} 15.8
333	$4(1-i)(f_{\text{Al}}+\sqrt{2}f_{\text{Fe}})$	
440	$8(f_{\text{Al}}+f_{\text{Fe}}+f_{\text{Cr}}+4f_{\text{S}})$	50.0

なる。ii) の場合には、 $F_{220}=f_{\text{A}}$ で、A site に原子番号の小さな原子が入れば、当然、小さくなることが予想され、したがって、A site に Al が入ることが望ましい。iii) については、 $F_{311}=f_{\text{A}}+\sqrt{2}f_{\text{B}}$ 、また、 $F_{400}=f_{\text{A}}-2f_{\text{B}}-4f_{\text{S}}$ であるから、A site に原子番号の小さな原子が入れば、 F_{311} は小となり、 F_{400} は大きくなると考えられる。以上のことから、Fe の含まれる場合には、Al が B site にあると予想され、Fe を含まない場合には、Al が A site にあると予想される。

次に、格子常数の組成による変化を考えると、Fig. 2 から

i) Al の量が増すにつれて、格子常数が増加している。

Table 5 a. Structure factor for $\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{CrS}_8$.
(Fe enters into A site and Al, Cr enter into B site)

hkl	F	I/I_0 calc.
111	$2(1+i)(2f_{\text{Fe}}+\sqrt{2}f_{\text{Cr}}+3\sqrt{2}f_{\text{Al}})$	10.5
200	$-4i(f_{\text{Cr}}-f_{\text{Al}})$	1.2
220	$4(2f_{\text{Fe}}-f_{\text{Cr}}+f_{\text{Al}})$	13.3
311	$2(1-i)(2f_{\text{Fe}}+\sqrt{2}f_{\text{Cr}}+\sqrt{2}f_{\text{Al}})$	54.7
222	$4i(f_{\text{Cr}}+3f_{\text{Al}}-8f_{\text{S}})$	10.2
400	$4(2f_{\text{Fe}}-f_{\text{Cr}}-3f_{\text{Al}}-8f_{\text{S}})$	22.7
331	$2(1+i)(2f_{\text{Fe}}-\sqrt{2}f_{\text{Cr}}-\sqrt{2}f_{\text{Al}})$	—
420	$4i(f_{\text{Cr}}-f_{\text{Al}})$	0.4
422	$4(2f_{\text{Fe}}+f_{\text{Cr}}-f_{\text{Al}})$	11.7
511	$2(1+i)(2f_{\text{Fe}}-\sqrt{2}f_{\text{Cr}}+3\sqrt{2}f_{\text{Al}})$	} 8.2
333	$2(1-i)(2f_{\text{Fe}}-\sqrt{2}f_{\text{Cr}}+3\sqrt{2}f_{\text{Al}})$	
440	$4(2f_{\text{Fe}}+f_{\text{Cr}}+3f_{\text{Al}}+8f_{\text{S}})$	50.0

Table 5 b. Structure factor for $\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{CrS}_8$.
(Al enters into A site and Al, Cr, Fe enter into B site)

hkl	F	I/I_0 calc.
111	$2(1+i)(2f_{\text{Al}}-\sqrt{2}f_{\text{Al}}-\sqrt{2}f_{\text{Cr}})$	6.7
200	$4i(f_{\text{Al}}-f_{\text{Cr}})$	1.2
220	$4(f_{\text{Al}}+f_{\text{Cr}})$	10.6
311	$2(1-i)(2f_{\text{Al}}+\sqrt{2}f_{\text{Al}}+\sqrt{2}f_{\text{Cr}}+2\sqrt{2}f_{\text{Fe}})$	114.6
222	$4i(f_{\text{Al}}-f_{\text{Cr}}+2f_{\text{Fe}}-8f_{\text{S}})$	18.5
400	$4(f_{\text{Al}}-f_{\text{Cr}}-2f_{\text{Fe}}-8f_{\text{S}})$	46.9
331	$2(1+i)(2f_{\text{Al}}+\sqrt{2}f_{\text{Al}}-\sqrt{2}f_{\text{Cr}}-2\sqrt{2}f_{\text{Fe}})$	3.9
420	$-4i(f_{\text{Al}}+f_{\text{Cr}}-2f_{\text{Fe}})$	0.8
422	$4(f_{\text{Al}}+f_{\text{Cr}})$	3.9
511	$2(1+i)(2f_{\text{Al}}+\sqrt{2}f_{\text{Al}}+\sqrt{2}f_{\text{Cr}})$	} 9.4
333	$2(1-i)(2f_{\text{Al}}+\sqrt{2}f_{\text{Al}}+\sqrt{2}f_{\text{Cr}})$	
440	$4(3f_{\text{Al}}+f_{\text{Cr}}+2f_{\text{Fe}}+8f_{\text{S}})$	50.0

ii) Fe を含まない結晶では、Fe を含む場合に比べて、格子常数が小さい。

i) については、Table 8 に示されている各イオンの大きさからみて、Al の方が Cr よりイオン半径が小である。したがって、Fe および S の濃度が同一の場合、単なるイオンの置換のためとは考えられない。これは Fe の含まれない場合でも同様であり、イオン空孔が Cr の多い側で多いか (このときは、Valence 平衡の原理から、1 個の Cr^{2+} の空孔の代りに、 Cr^{3+} が 2 個存在する。)、あるいは、この結晶内に Al が添加されることによって、各イオン間の結合を少しルーズにするためと考えられ、これらの根拠については、今後の問題点となろう。ii) に

Table 6. Structure factor for AlCr_2S_4 .
(Al enters into A site and Cr enters into B site)

hkl	F	I/I_0 calc.
111	$4(1+i)(f_{\text{Al}} - \sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	16.3
200	0	0
220	$8f_{\text{Al}}$	4.8
311	$4(1-i)(f_{\text{Al}} + \sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	41.1
222	$16i(f_{\text{Cr}} - 2f_{\text{S}})$	1.5
400	$8(f_{\text{Al}} - 2f_{\text{Cr}} - 4f_{\text{S}})$	47.8
331	$4(1+i)(f_{\text{Al}} - \sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	3.8
420	0	0
422	$8f_{\text{Al}}$	1.6
511	$4(1+i)(f_{\text{Al}} + \sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	} 17.4
333	$4(1-i)(f_{\text{Al}} + \sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	
440	$8(f_{\text{Al}} + 2f_{\text{Cr}} + 4f_{\text{S}})$	50.0

Table 7. Structure factor for Al_2CrS_4 .
(Al enters into A site and Al,Cr enter into B site)

hkl	F	I/I_0 calc.
111	$4(1+i)(f_{\text{Al}} - \sqrt{2} f_{\text{Al}})$	1.4
200	0	0
220	$8f_{\text{Al}}$	5.9
311	$4(1-i)(f_{\text{Al}} + \sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	50.5
222	$8i(f_{\text{Al}} + f_{\text{Cr}} - 4f_{\text{S}})$	7.7
400	$-8i(f_{\text{Cr}} + 4f_{\text{S}})$	45.0
331	$4(1+i)(f_{\text{Al}} - \sqrt{2} f_{\text{Cr}})$	4.5
420	$-8i(f_{\text{Al}} - f_{\text{Cr}})$	2.3
422	$8f_{\text{Al}}$	2.3
511	$4(1+i)(f_{\text{Al}} + \sqrt{2} f_{\text{Al}})$	} 6.8
333	$4(1-i)(f_{\text{Al}} + \sqrt{2} f_{\text{Al}})$	
440	$8(2f_{\text{Al}} + f_{\text{Cr}} + 4f_{\text{S}})$	50.0

Table 8. Radii of ions. (by Zhdanob³⁾)

C.N.	Ion					
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}	S^{2-}
4	0.75	0.63	0.78	0.60	0.54	1.71
6	0.80	0.67	0.83	0.64	0.57	1.82

Note: C.N. means Coordination Number.

については、 Fe^{3+} と Al^{3+} が置換すると、Table 8 から、当然格子常数が減少すると考えられる。以前、Fe-Al-Cr 合金の硫化腐食スケールを検査した結果、やはり、Cr を少量含む Al 含量の多い合金では、できたスケールの格子常数は、Al 量の多い試料ほど大となっており、本実験結果とも一致している。しかも、この合金は他に比べて耐硫化性がよいことから、本実験で得られた結晶が効果的であると予想されるが、この理由については、今後、さらに研究を進める必要がある。

また、本研究では一応、Lundqvist の考え方を基礎として考察をしてきたが、X 線回折法では、Fe と Cr の位置を決定するのはむずかしく、本研究で合成した複硫化物が、果して本来の意味のスピネル型であるかどうか、あるいは、各構成原子種の原子価について、正確に決定するためには、他の手段、特に磁気的方法等を用いて解決すべきであると思われる。

4. 結 言

(1) 本研究範囲では、Fe-Al-Cr 3 元系、および Fe の入らない Al-Cr 2 元系のドブレー鉱類似結晶は、合成可能であるが、Cr を含まない Fe-Al 2 元系では、類似結晶は合成されていない。

(2) ドブレー鉱に Al が添加された場合、Al は B site に入ることが予想され、また、Fe を Al で置換した場合 (Al-Cr 2 元系) には、Al は A site にあると予想される。

(3) 組成によって、格子常数の変化がみられるが、その変化を単に各原子のイオン半径の差異だけで説明することはできなく、イオン空孔、あるいは、イオン結合の状態を考える必要がある。

(4) Cr を含まない結晶については、なにも説明しなかったが、この結晶の回折結果は、他の組成のものとは全く別物であり、しかも、その結晶の判定は非常に困難である。

最後に、本研究を直接援助してくれた工学士福井克則氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 西田・青木：“ドブレー鉱合成に関する研究”，北海道大学工学部研究報告，48 (1968)，p. 109.
- 2) Lundqvist, D. Arkiv För Kemi, Mineralogi och Geologi, 17 B (1943), No. 12, p. 4.
- 3) Zhdanov, G. S. 中村訳：固体物理学 I (1963), p. 204, 東京図書.