

## 技 術 資 料

# 鉄鋼中の非金属介在物ならびに それに関連した化合物の結晶構造\*

成 田 貴 一\*\*

## Crystal Structures of Nonmetallic Inclusion in Iron and Steel, and its Homologue

Kiichi NARITA

### 1. 結 言

新技術の導入と生産技術の合理化により、鉄鋼工業はここ数10年間のうちに飛躍的な発展を遂げてきたが、製鋼上におけるいま一つの残された重要な問題は非金属介在物（以下かんたんに介在物と記載する）の非常に少ない清浄鋼、とくに有害な介在物の存在しない鋼をつくることであり、また材料学的研究における大きな課題は鋼の諸性質におよぼす介在物の本質的な影響を把握することである。このような問題を解決するためには、まずどのような介在物がいつどのようにして生成するかということ、すなわち介在物の結晶学的形態とその生成機構を知らなければならない。それにはいろいろな手段があり、介在物の観察、抽出、同定ならびに定量法についてはすでに詳述したので<sup>1)2)</sup>、本稿ではこの分野の研究の基礎となる介在物の結晶構造<sup>3)4)</sup>について述べる。

### 2. 酸化物系介在物

#### 2.1 II価の元素の酸化物

##### 2.1.1 塩化ナトリウム(NaCl)型の酸化物

週期表の第II-a族元素の酸化物のうち、BeOはBe<sup>2+</sup>がHe核で、比較的小さいため、Beは4配位、Oは6配位のwurtzite (ZnS)型の構造をとるが、同族のMgO, CaO, SrO, BaOなどはいずれもNaCl型の立方格子であり、図1に示したようにOは立方体の中心および各稜の中間に位置し、II価のMは立方体の隅および各面の中心に位置している。これらの2種の原子はそれぞれ面心立方格子を形成し、Mには立方最密充填配列をした6個のOが、またOにも6個のMが同様に配位しており、もつとも典型的なイオン結晶である。

遷移元素のII価の酸化物TiO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO, LaO, CeO, UOなどもNaCl型構造であるが、これらの低級酸化物は必ずしも化学量論的な組成をとらず、いわゆるberthollide型の化合物であり、O量によつてその格子定数も異なる。これらの酸化物における結合もやはりおもにイオン結合である。

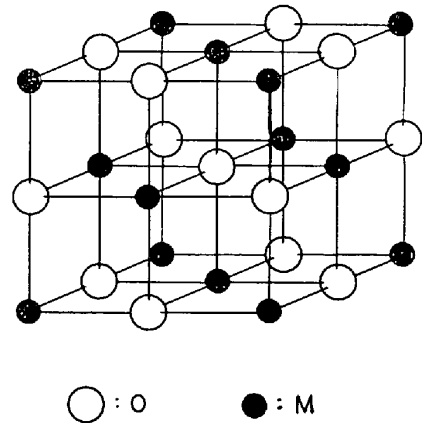


図1 塩化ナトリウム (NaCl) 型構造

MO形酸化物の格子定数を示すと表1のとおりである。これらの酸化物のうち鉄鋼中の介在物成分として普通に問題となるのはFeOとMnOである。ところが化学量論的組成をもつたFeOはFeマトリックス中あるいはFeの共存下においてもほとんど存在せず、大抵の場合Feの1部はIII価の状態にあり、magnetite Fe<sup>3+</sup>(Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>をともなつた固溶体を形成している。介在物中にしばしば認められるwustite相はFe<sub>1-x</sub>Oであり、約560°C以上の温度下では安定であるが、それ以下では分解してα-FeとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>になる。しかしながらこの変態速度が比較的におそいので、冷却速度の早い場合には常温下でもwustite相を観察することができる。また介在物中にはmanganosite MnOが存在するが、純粋なMnO相はほとんどなく、大抵の場合Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O相である。wustiteは鉄および極軟鋼中に、manganositeはwustiteとともにリムド鋼中に存在するが、一般に炭素鋼中においてはケイ酸塩系介在物中に

\* 昭和41年12月6日受付

\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所 工博, 理博

\* 無機化合物の結晶構造に関しては大阪大学理学部教授桐山良一氏の名著“構造無機化学”I, II, (1953), III (1963)があり、専門的な詳細については同書を参照されたい。

表 1. MO 形酸化物の格子定数\*,\*\*  
NaCl 型,  $O_h^3$ , Fm $\bar{3}m$ , Z=4

	$a$ (Å)	$a$ (Å)	$a$ (Å)
MgO	4.213	TiO	4.177
CaO	4.8105	VO	4.093
SrO	5.1602	NbO	4.211
BaO	5.5391	MnO	4.445
		FeO	4.309
		CaO	4.2667
		NiO	4.1946
		LaO	5.249
		CeO	5.11
		UO	4.92

球状または樹枝状晶として  $Fe_xMn_{1-x}O$  の形で析出する傾向があり、普通 manganosite と称せられている酸化物は  $x \leq 0.3$  のものが多い\*\*\*. Mn 鋼, Mn 合金あるいは Mn 中には  $Mn_{1-x}O$  が認められる.

また鋼の凝固過程あるいは熱処理過程に生じた表面酸化層中にしばしば  $Fe_xMn_{1-x}O$  が認められる. 鋼材の表面から内部にわたってクラックがある場合には, その表面に同様な酸化層を生じ, 圧延あるいは鍛造過程において鋼材内部に押込まれ, 巨視的介在物や地疵の原因となることがある. wustite と magnetite はいずれも立方格子であり, 共存している場合が多いので, これらを区別することはかなりむずかしい. しかしながら  $HNO_3$ -アルコールで処理すると wustite は作用されて暗色化すること, また wustite 格子は温度が低下すると  $\circ$ 過飽和の状態になり, 正方格子に変形するので弱い異方性を示すことなどを利用して両者を判別することができる.

溶鉄, 溶鋼中における  $O$  と  $Ti, Zr, La, Ce, U$  などの反応については十分な検討は行なわれておらず, これらの元素の  $MO$  形酸化物についても今後の研究に待つべき点が多い.  $Ti$  添加量の多い鉄鋼中では,  $TiO$  が  $\alpha-Ti_2O_3$  の周囲に析出するといわれている.

## 2.2 III価の元素の酸化物

### 2.2.1 Corundum ( $\alpha-Al_2O_3$ ) 型の酸化物

$\alpha-Al_2O_3, \alpha-Fe_2O_3, Cr_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_3$  などの三二酸化物の構造は  $\alpha-Al_2O_3$  型である. これらの酸化物においては,  $O$  は六方最密充填構造に配列し,  $M$  はそのすきまの  $2/3$  個のすきまに入り,  $6$  個の  $O$  で囲まれた八面体の中心に位置している. すなわち図 2 に示したように  $3$  個の  $O$  群が隣接する八面体と面を共有し, 一對の  $M$  と結合した面心菱面体の単位格子からなっている. したがって菱面体格子 (三方格子) では単位格子中に  $2$  化学式単位 ( $Z=2$ ) の原子が含まれるが, 結晶構造の解析ならびに計算の便宜上, 六方格子 ( $Z=6$ ) で示す場合が多い. 三方格子および六方格子表示で  $\alpha-Al_2O_3$  型酸化物の格子定数を示すと表 2 のとおりである.

$Al_2O_3, Fe_2O_3$  には種々の変態があり,  $\gamma$ -型は後述の spinel 構造を基本とした構造をとる. また ilmenite ( $Fe,$

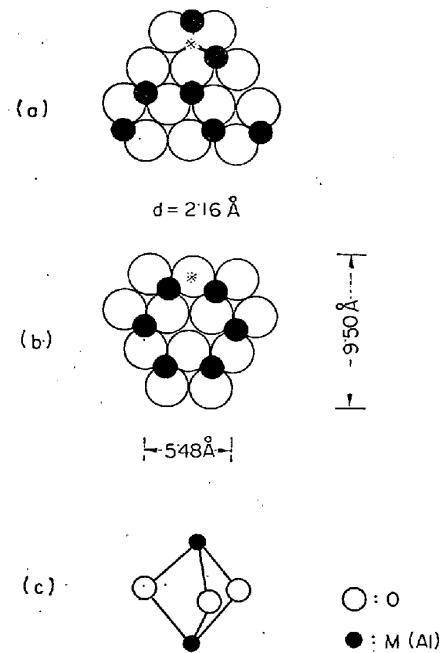


図 2 Corundum ( $\alpha-Al_2O_3$ ) 型構造

(a) 層の※印で示した位置の上に (b) 層の※印の位置をかさねる. 図中の  $d$  は層間距離であり,  $\alpha-Al_2O_3$  の場合の値を示す. (c) は  $Al_2O_3$  群の配位.

表 2.  $\alpha-Al_2O_3$  型酸化物の格子定数

三方格子, $D_{3d}^2-R\bar{3}c, Z=2$		
$\alpha-Al_2O_3$	$a=5.13 \text{ \AA}$	$a=55^\circ 06'$
$Ti_2O_3$	$5.37 \text{ \AA}$	$56^\circ 48'$
$V_2O_3$	$5.34 \text{ \AA}$	$53^\circ 53'$
$Cr_2O_3$	$5.38 \text{ \AA}$	$54^\circ 50'$
$\alpha-Fe_2O_3$	$5.414 \text{ \AA}$	$55^\circ 17'$
六方格子, $D_{3d}^2-R\bar{3}c, Z=6$		
$\alpha-Al_2O_3$	$a=4.7589 \text{ \AA}$	$c=12.991 \text{ \AA}$
$Ti_2O_3$	$5.149 \text{ \AA}$	$13.642 \text{ \AA}$
$V_2O_3$	$4.952 \text{ \AA}$	$14.002 \text{ \AA}$
$Cr_2O_3$	$4.9607 \text{ \AA}$	$13.599 \text{ \AA}$
$\alpha-Fe_2O_3$	$5.0345 \text{ \AA}$	$13.749 \text{ \AA}$

$Ti$ )  $Ti_2O_3$ , pyrophanite  $MnTiO_3$ , geikielite  $MgTiO_3$  なども  $\alpha-Al_2O_3$  型構造を示すが,  $Ti^{4+}$  と  $M^{2+}$  が  $Al^{3+}$  と置換した形であり, したがって対称性がかなり減り,  $C_{3i}^2-R\bar{3}$  になる\*\*\*\*.

$\alpha-Al_2O_3$  は鉄鋼中の介在物としてもつとも一般的なものの一つであり, 比較的純粋な相として析出しやすいが, なかには同形の酸化物と固溶体を形成して析出する場合もあり, また微量の  $FeO, MnO, MgO$  成分などをともなうこともある. いずれにしても  $\alpha-Al_2O_3$  は非

\*  $FeO$ : 低温では必ず菱面体格子をとる.  $90^\circ K$  において  $a=3.01 \text{ \AA}, \alpha=59^\circ 5'$  である.  $CoO$ : 約  $280^\circ K$  以下では必ず正方格子になる.  $95^\circ K$  において  $a=4.2638 \text{ \AA}, c=4.2143 \text{ \AA}$  である.  $NiO$ : 常温下では菱面体格子であり,  $18^\circ C$  で  $a=2.9518 \text{ \AA}, \alpha=60^\circ 4'$  である.  $\alpha=60^\circ$  であれば NaCl 型立方格子である.

\*\* N. SCHÖNBERG: Acta Chem. Scand., 8 (1954), p. 627 によれば, 立方晶の  $ZrO$  相の格子定数は  $a=4.584-4.620 \text{ \AA}$  である.

\*\*\* 溶鋼中より  $FeO-MnO$  系固溶体が析出する場合, しばしば  $Fe$  成分のかなり多い 1 次酸化物を生ずるが, 凝固過程ならびに熱処理過程を通じて  $Mn$  と置換する傾向がある. したがって  $Fe_xMn_{1-x}O$  の組成は溶鋼の化学成分組成, 冷却速度ならびに以後の熱履歴にも左右される. W. A. FISCHER, H. J. FLEISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 305 参照.

\*\*\*\*  $\alpha-Al_2O_3$  型構造,  $C_{3i}^2-R\bar{3}$

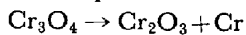
ilmenite:  $a=5.52 \text{ \AA}, \alpha=54^\circ 50', Z=2$ , pyrophanite:  $a=5.62 \text{ \AA}, \alpha=54^\circ 16', Z=2$ , geikielite:  $a=5.054 \text{ \AA}, c=13.898 \text{ \AA}, Z=6$

常に硬く、粒状、塊状、板状の特徴ある結晶状態で析出するので認定しやすい。融浴中で Al による脱酸反応の生成物として晶出する  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は一般に細かい粒状晶であり、融浴の凝固過程でしばしば群集していわゆる雲状アルミナを形成しやすい。また鋼種ならびに Al 量によつては  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$  系ケイ酸塩のマトリックス中に同様な結晶状態で  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が異相として析出する。そうしてケイ酸塩から  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が析出し、マトリックス中の MnO,  $\text{SiO}_2$  成分が濃化するにつれて MnO-SiO<sub>2</sub> 系ケイ酸塩が析出し、さらに組成が galaxite  $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  の析出範囲にかかわるので、複合相の介在物中には  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , spessartite  $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  などの共存する機会が多い。一方製鋼、造塊用の耐火材中には比較的に多量の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分が含まれており、溶鋼による耐火材の化学的および物理的な侵食反応あるいはスラグ成分との相互反応によつて複雑な (Fe, Mn)O- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系ケイ酸塩を生成する機会も多く、上記と同様な種類の複合組織の介在物を生成し、外来的な巨視的介在物の母胎にもなる。

鉄鋼中に認められる  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は光学顕微鏡的に spinel 型酸化物の析出状態とよく似ているので誤認されやすい。このような場合には EPMA で定性または定量分析して両者を識別するか、あるいは電子線を照射すると  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は赤色、10数%の MgO を含む  $\text{Al}_2\text{O}_3^{560}$ \* は緑色の蛍光を発するので、このような蛍光を利用して識別することができる。また  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は光学的に異方性を示すに対し、spinel は等方性であり、したがつてその偏光性を調べると容易に判定できる。

$\text{Ti}_2\text{O}_3$  は比較的 Ti 添加量の多い鋼に認められる灰褐色～褐色を帯びた結晶状化合物である<sup>7)</sup>。V は O に対する親和力が比較的に弱く、したがつて Si, Al キルド鋼中では  $\text{V}_2\text{O}_3$  はほとんど析出しない。リムド鋼、セミキルド鋼中には暗灰色～黒色を帯びた粒状または板状の  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  および  $\text{V}_2\text{O}_3$  の析出がみとめられる。一般に凝固過程に析出する  $\text{V}_2\text{O}_3$  は黒色の微細な粒状晶である<sup>8)</sup>。

高 Cr 鋼, Ferro-Cr 中にはしばしば灰緑色～暗緑色の escholaite  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が認められるが、これは大抵の場合二次的反応の生成物であり、融浴中で Cr と O との反応によつて生じた “distorted spinel” ( $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}_3\text{O}_4$ ) および  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  が凝固過程に分解して生じた化合物である<sup>10)10)\*\*</sup>。しかしながら Ferro-Cr 中には結晶状の “distorted spinel”  $\rightarrow \text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_3\text{O}_4$



$\text{Cr}_2\text{O}_3$  相もよく見受けられる。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は高温下では  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  などの同形の酸化物と固溶体を形成するが、低温下ではこれらの系の各成分間に限られた範囲の固溶解限がある。 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系ケイ酸塩中においては組成に応じて  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  または cristobalite  $\text{SiO}_2$  を析出し、複合介在物を形成する。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  とは光学顕微鏡的によく似ているが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は硬く、光

学的に異方性であり、容易に識別することができる。

haematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3^{***}$  は鉄鋼材の酸化層 (wustite + magnetite) の表面にきわめて薄い層をなして生成し、灰白色の針状晶として析出する傾向があり、著しい異方性を示すので容易にわかる。

### 2.2.2 酸化マンガン ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , C) 型, 酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , A) 型および酸化サマリウム ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , B) 型酸化物

周期表の第 III 族において B や Al よりもイオン半径が大きくなると、それに応じて配位数も大きくなり、特定の構造をもつた三二酸化物を生ずる。衆知のように  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  などの希土類元素の三二酸化物の結晶構造は A, B および C 型に分類されるが、希土類元素にかぎらず、B や Al よりもイオン半径の大きい元素の酸化物はこれらと同形の構造をとる場合が多い。三二酸化物の各構造間には一般につきのような関係がある。こ

$$r_M/r_O > 0.87 \quad \text{La}_2\text{O}_3\text{型 (A型)}, \text{Sm}_2\text{O}_3\text{型 (B型)}$$

$$0.87 > r_M/r_O > 0.60 \quad \text{Mn}_2\text{O}_3\text{型 (C型)}$$

$$0.60 > r_M/r_O \quad \text{Al}_2\text{O}_3\text{型}$$

のイオン半径比  $r_M/r_O$  の値から  $\text{La}_2\text{O}_3$  型および  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  型酸化物はイオン結合から

なる化合物であると考えられる。一般に  $\text{La}_2\text{O}_3$  型および  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  型は高温形であり、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  型は低温形であるが、La, Ce, Pr, Nd の酸化物には常温でも  $\text{La}_2\text{O}_3$  型構造をとるものがある。低温形  $\rightleftharpoons$  高温形の転移温度に関してはかなり異なつた結果が報告されているが、これは転移速度が非常におそいことによるものであろう。希土類元素の  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  型酸化物が  $\text{La}_2\text{O}_3$  型に転移するのは M イオンの大きさの変化によるものであり、酸化物を加熱すると M イオンが大きくなり、それに応じて  $\text{La}_2\text{O}_3$  型構造の方が安定になる。またこのことはランタニド収縮を考慮すれば、 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{型} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3\text{型}$  の転移温度が原子番号が大きくなるに従つて順次高くなることから明らかである。

(a)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  型: C 型あるいは  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  型構造ともいわれており、ひずんだ fluorite  $\text{CaF}_2$  型構造であり、 $\text{CaF}_2$  型構造において Ca のかわりに Mn, F のかわりにその 3/4 を O で置きかえ、残りの F の 1/4 をからのままにした構造である (図 3 参照)。対称の関係から  $\text{CaF}_2$  格子の稜を 2 倍にとるので体積は 8 倍、したがつて単位格子中の原子数も  $\text{CaF}_2$  では  $4\text{CaF}_2$  量であるが、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  では  $16\text{Mn}_2\text{O}_3$  量である。Mn の周囲には 6 個の O, また O のまわりには 4 個の Mn が配位している。 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  型酸化物の格子定数を示すと表 3 のとおりであり、また格子定数と原子番号との間には図 4 に示したような関係がある。 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  の格子定数が若干小さいが、これはこの酸化物において Ce の 1 部が IV 価の状態 で存在しているためであると考えられる。

(b)  $\text{La}_2\text{O}_3$  型: 希土類元素のなかでも  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  などの陽イオンは比較的にかぎらないため、その配位数も大きくなり、低温においてもこの  $\text{La}_2\text{O}_3$  型構

\* この種の化合物には spinel  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  があり、その化学量論的な組成は  $\text{MgO}=28\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=72\%$  であるが、spinel 中における MgO の下限濃度は  $15\sim 17\%$  であるといわれている<sup>5)6)</sup>。

\*\* 高温下では Cr は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中に固溶するが、低温下ではこの化合物は不安定であり、分解して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  になる<sup>10)</sup>。

\*\*\*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相は高温では不安定であり、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}$  に分解する。1150°C における  $\text{PO}_2$  は約  $0.5\text{mmHg}$  であり、1457°C 以上に加熱すると  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相は消失する。

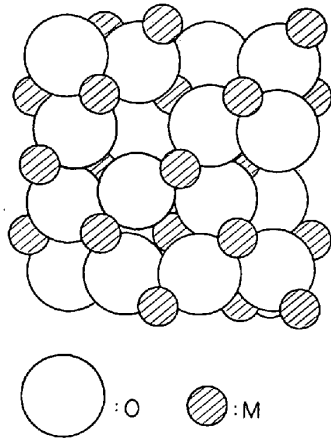


図3 酸化マンガン ( $Mn_2O_3$ ) 型構造 ( $Sc_2O_3$  型またはC型構造)

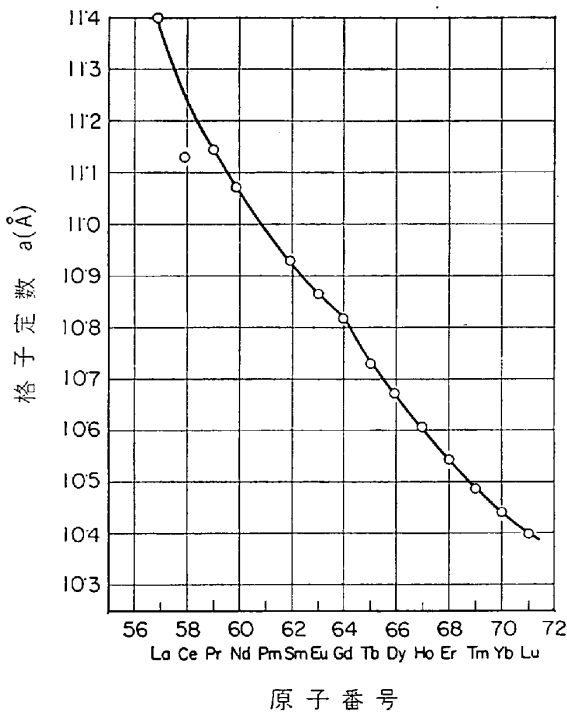


図4 希土類元素の  $Mn_2O_3$  型酸化物の格子定数と原子番号との関係。

造をとる場合がある。普通A型構造ともよばれ、六方格子であり、Oは八面体の6頂点と外側に開いた一つの三角形の面の重心に位置しており、Mはこの7個のOに囲まれている(図5参照)。代表的な  $La_2O_3$  型酸化物の格子定数<sup>14)</sup>を示すと表4のとおりである。

(c)  $Sm_2O_3$  型: B型構造ともよばれており、 $Mn_2O_3$  型および  $La_2O_3$  型構造に比べてさらに対称性が低く、単斜格子をとる。Mのうちの1/3は7個のOすなわち八面体の6頂点と1面を外側にひろげた前方のやや遠い点にある1個のOに配位し、あとの2/3のMも7個すなわち三方柱の6頂点と1柱面の側方にある1個のOに配位している。おもな  $Sm_2O_3$  型酸化物の格子定数<sup>14)</sup>を表5に示す。

一般に希土類元素を添加した鉄鋼中には粒状の六方晶の  $La_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $La_2O_2S$ 、 $Ce_2O_2S$  などと、これらの

表3.  $Mn_2O_3$  型( $Sc_2O_3$  型, C型)酸化物の格子定数\*  
立方格子,  $T_h^7-Iam$ ,  $Z=16$

a (Å)		a (Å)	
$Sc_2O_3$	9.81	$Dy_2O_3$	10.668
$Y_2O_3$	10.603	$Ho_2O_3$	10.607
$La_2O_3$	11.40	$Er_2O_3$	10.548
$Ce_2O_3^{**}$	11.126	$Tm_2O_3$	10.482
$Pr_2O_3$	11.138	$Yb_2O_3$	10.435
$Nd_2O_3$	11.073	$Lu_2O_3$	10.394
$Sm_2O_3$	10.924	$\beta-Mn_2O_3$	9.408
$Eu_2O_3$	10.863	$In_2O_3^{***}$	10.118
$Gd_2O_3$	10.817	$Tl_2O_3$	10.543
$Tb_2O_3$	10.729		

\* C型  $La_2O_3$  は大抵の場合、A型  $La_2O_3$  をともなっている。 $La_2O_3$  は  $350^\circ\sim 600^\circ C$ 、 $Nd_2O_3$  は  $775^\circ\sim 850^\circ C$  でC型→A型に転移する<sup>11)</sup>。 $Sm_2O_3$  は  $1100^\circ\sim 1200^\circ C$ <sup>11)</sup> または  $1350^\circ C$ <sup>12)</sup>、 $Eu_2O_3$  は  $1300^\circ\sim 1400^\circ C$ <sup>11)</sup>、 $1050^\circ\sim 1100^\circ C$ <sup>12)</sup>、 $Gd_2O_3$  は約  $1500^\circ C$ <sup>11)</sup>、 $1350^\circ C$ <sup>12)</sup> でC型→B型に転移する。C型  $Tb_2O_3$  および  $Dy_2O_3$  は約  $1400^\circ C$ 、 $Y_2O_3$  は約  $1800^\circ C$  までは安定である。

\*\* 希土類元素の酸化物の結晶構造については今後の検討に待つべき点が多いが、C型  $Ce_2O_3$  は Berthollide 型の化合物であり、 $CeO_{1.651}\sim CeO_{1.688}$  の組成をとるといわれている<sup>13)</sup>。

\*\*\*  $In_2O_3$  は  $Mn_2O_3$  型(C型)の対称の低い構造( $T^2-I2_13$ )である。

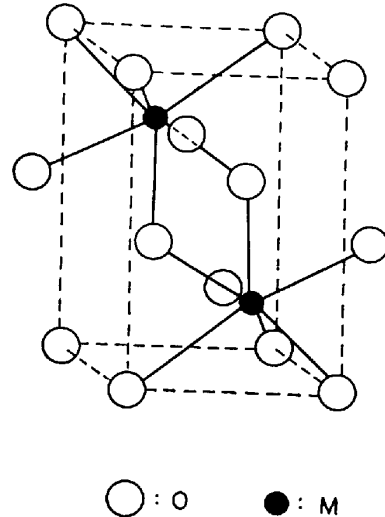


図5 酸化ランタン ( $La_2O_3$ ) 型構造 (A) 型構造

表4.  $La_2O_3$  型 (A型) 酸化物の格子定数  
六方格子,  $D_{3d}^5-C3m1$ ,  $Z=3$

	a (Å)	c (Å)
$La_2O_3$	3.934	6.134
$Ce_2O_3$	3.888	6.062
$Pr_2O_3$	3.856	6.008
$Nd_2O_3$	3.836	6.000

表5.  $Sm_2O_3$  (B型) 酸化物の格子定数  
単斜格子,  $C_{2h}^3-C2/m$ ,  $Z=6$

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
$Nd_2O_3$	14.34	3.69	9.00	100.4
$Sm_2O_3$	14.177	3.633	8.847	99.96
$Eu_2O_3$	13.944	3.581	8.676	98.5
$Gd_2O_3$	14.061	3.566	8.760	100.1

結晶を伴った共晶状のケイ酸塩ならびに硫化物が認められる。

2.3 IV価の元素の酸化物

IV 価の元素の酸化物では、一般にイオン半径比と構造型との間につきのような関係がある。しかしながら構造

- $r_M/r_O > 0.73$  fluorite,  $CaF_2$  型
- $0.73 > r_M/r_O > 0.41$  rutile,  $TiO_2$  型
- $0.41 > r_M/r_O > 0.22$  silica,  $SiO_2$  型

例

	$ThO_2$	$CeO_2$	$ZrO_2^*$	$PbO_2$	$SnO_2$	$TiO_2$	$GeO_2$	$SiO_2$
$r_M/r_O$	0.83	0.77	0.66	0.64	0.56	0.47	0.36	0.30

構造	$CaF_2$ 型 (8 配位)	rutile- $TiO_2$ 型 (6 配位)	$SiO_2$ 型 (4 配位)
----	---------------------	-----------------------------	---------------------

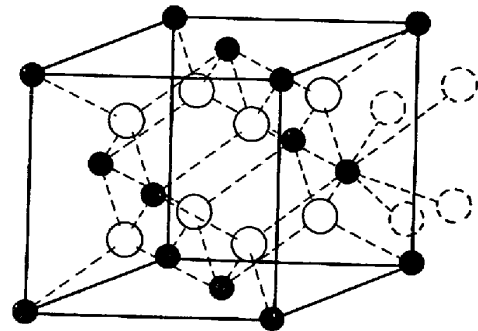
型はイオン半径比だけで決まるものではなく、陽イオンの分極力、陰イオンの分極率などによってもかなり左右される。 $CaF_2$  型および  $TiO_2$  型酸化物においては O の電気陰性度が大きく、その分極率も比較的小さく、また陽イオンの分極能もかなり小さいのでおもにイオン結合であると考えてよい。ところがイオン半径比の小さい酸化物では陽イオンが小さく、その分極能が大きいのでかなりの共有結合性をおびてくる。 $SiO_2$  ではほぼ同じ割合のイオン結合と共有結合とを含んでいる。

2.3.1 Fluorite ( $CaF_2$ ) 型の酸化物

上述のように rutile 型よりも陽イオンの大きい酸化物は  $CaF_2$  型構造をとり、 $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $UO_2$  などがこれに属する。結晶の単位格子を示すと図 6 のとおりであり、M は単位立方体の隅および各面の中心に位置し、O はこの立方体を 8 分割した各小立方体の体心に位置しており、したがって M は 8 個の O に囲まれており、O は正四面体の各頂点にある 4 個の M によつて囲まれている。参考までに  $CaF_2$  型酸化物の格子定数を表 6 に示す。

$ZrO_2$  や  $HfO_2$  の高温形は  $CaF_2$  型とみなされ、\*\*ちようど  $CaF_2$  型から rutile- $TiO_2$  型への移行の境界に位置する酸化物と考えられていた。ところが純粋の高温形  $ZrO_2$  は正方格子 ( $D_{2h}^{11} - P4_2/nmc$ ,  $Z=2$ ,  $a=3.64 \text{ \AA}$ ,  $c=5.27 \text{ \AA}$ ,  $1250^\circ\text{C}$ ) であり、Zr はその原点と体心にあり、8 個の O すなわち 4O の平たい四面体 ( $Zr-O: 2.065 \text{ \AA}$ ) と 4O の縦長の四面体 ( $Zr-O: 2.455 \text{ \AA}$ ) のあわせて 8 個の O に配位している。この両四面体の向きは互に  $90^\circ$  ずれており<sup>19)</sup>、これは  $HgI_2$  と同形であり、zircon  $ZrSiO_4$  における Zr の配位 ( $Zr-O: 2.15 \text{ \AA}$  (4),  $2.29 \text{ \AA}$  (4)) と同じ配位である<sup>19)</sup>。高温形  $HfO_2$  もこれと同形かあるいはこれに近い構造であろう。 $CaF_2$  型立方格子として報告されている上記  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  は少量の  $CaO$  や  $MgO$  あるいは  $Sc$ ,  $Ce$ ,  $Y$  などの酸化物の存在によつて安定化された相であるといわれている<sup>17)18)</sup>。

低温形の  $ZrO_2$  は baddeleyite といわれており、これははずんだ  $CaF_2$  型であり、単斜格子 ( $C_{2h}^2 - P2_1/c$ ,  $Z=4$ ) をとる。図 7 に示したように Zr は 7 配位であり、



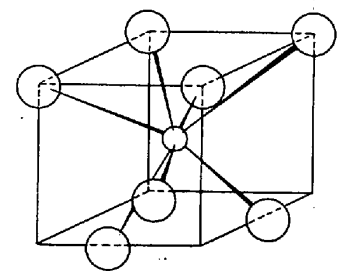
○ : O    ● : M

図 6 Fluorite ( $CaF_2$ ) 型構造

表 6.  $CaF_2$  型酸化物の格子定数  
立方格子,  $O_h^2 - Fm3m$ ,  $Z=4$

	$a$ (Å)		$a$ (Å)
$ZrO_2^*$	5.07	$PrO_2$	5.394
$HfO_2$	5.115	$ThO_2$	5.5997
$CeO_2$	5.4110	$UO_2$	5.4682

結合に方向性がある<sup>19)</sup>。低温形の  $HfO_2$  もこれと同形である<sup>20)21)</sup>。



○ : O    ○ : Zr

図 7 低温形  $ZrO_2$  (Baddeleyite) における 7 配位構造。

希土類元素は溶鉄、溶鋼の強力な脱酸-脱硫剤であり、希土類元素処理をした鉄鋼中には  $La_2O_3$ ,  $La_2O_2S$  などとともに粒状晶の  $CeO_2$ ,  $UO_2$  あるいはこれらの酸化物をともなつたケイ酸塩が介在物として認められる<sup>22)</sup>。 $UO_2$ ,  $UOS$  などの U 化合物は比重が大きいので、溶鋼中では重力偏析によつて下部に偏析する傾向があり、したがつて U 鋼では鋼塊の底部側を切捨てて使用に供せられる<sup>23)</sup>。また Zr を添加した鉄中には無色～灰色の非常に微細な  $ZrO_2$  の結晶が認められるが、一般に Zr 鋼中に析出する酸化物は無色～灰緑色のかたい粒状晶の  $ZrO_2$  および  $ZrSiO_4$  である<sup>24)25)</sup>。Hf 鋼中には  $HfO_2$  が認め

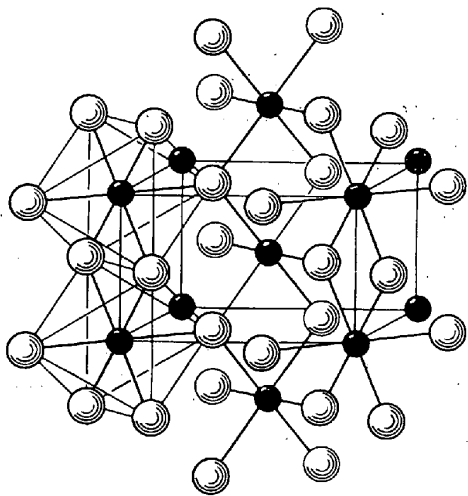
\*  $CaF_2$  型の  $ZrO_2$  は少量の  $CaO$  を含んでおり、 $CaO$  で安定化された相である。

\*\*  $CaF_2$  型や rutile 型酸化物においては、一般に高温形はイオン性の結合を多く含み、対称性の高い構造をとるが、低温形は共有性を含み、対称性の低い構造をとる傾向がある。

られる<sup>2)</sup>。

### 2.3.2 Rutile (TiO<sub>2</sub>) 型の酸化物

TiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>などの三方晶系の対称をもつた酸化物がこの構造型に属する。単位格子は図8に示したように正方柱体であり、Mは正方柱体の各隅と中心に位置し、Oは正方柱の上面と底面上の平行な対角線上にそれぞれ2個ずつ、また別に2個のOが中心のMを通る水平面上の反対方向の対角線上に位置しており、これらの6個のOがMに配位している。すなわちOは点線で示した正八面体の頂点に位置し、各Oは正三角形の頂点に位置する3個のMにかこまれ、3個のO八面体に共有されている\*。この種の構造型に属する酸化物の格子定数を表7に示す。



○ : O      ● : M

図8 Rutile (TiO<sub>2</sub>) 型構造

TiO<sub>2</sub>には rutile のほかに anatase および brookite の2種の変態がある。いずれも基本となる構造は TiO<sub>6</sub> 八面体であり、rutile は TiO<sub>6</sub> 八面体が2稜共有でc軸方向に鎖状に連なっているのに反し、anatase は4稜共有、brookite は3稜共有で三次元的に結合している。anatase の構造を参考までに図9に、また TiO<sub>2</sub> の各種

表7. Rutile TiO<sub>2</sub> 型酸化物の格子定数  
正方格子,  $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$ ,  $Z=2$

	a (Å)	c (Å)		a (Å)	c (Å)
SiO <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	4.179	2.665	β-MnO <sub>2</sub>	4.396	2.871
TiO <sub>2</sub>	4.594	2.559	GeO <sub>2</sub> <sup>(c)</sup>	4.395	2.860
VO <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>	4.530	2.869	SnO <sub>2</sub>	4.737	3.185
CrO <sub>2</sub>	4.421	2.916	β-PbO <sub>2</sub>	4.97	3.40

(注) (a) 超高压・高温変態, stishovite, (b) 180°C, 単結晶, (c) rutile 型 GeO<sub>2</sub> は約 1000°C で silica 型に転移する。

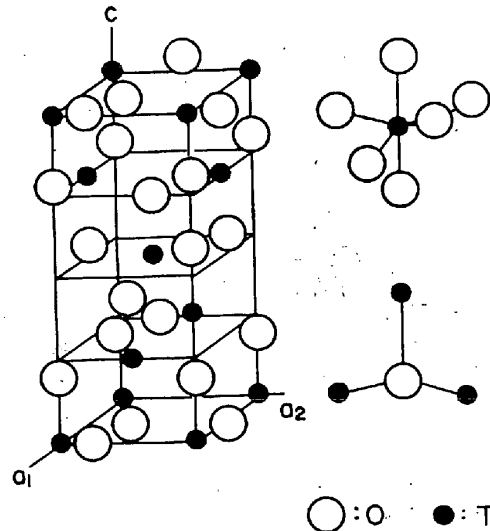


図9 Anatase (TiO<sub>2</sub>) の結晶構造

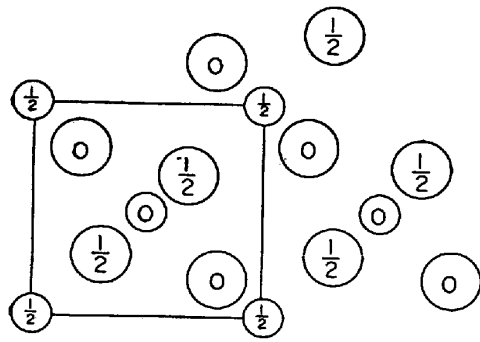
表8. TiO<sub>2</sub> の変態の結晶構造

Rutile	Anatase	Brookite
正方格子 $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$ , $Z=2$	正方格子, $D_{4h}^{19}-I4_1/amd$ , $Z=4$	斜方格子 $V_h^{15}-Pcab$ , $Z=4$
$a = 4.594 \text{ \AA}$	$a = 3.783 \text{ \AA}$	$a = 5.436 \text{ \AA}$
$c = 2.959 \text{ \AA}$	$c = 9.51 \text{ \AA}$	$b = 9.166 \text{ \AA}$
		$c = 5.135 \text{ \AA}$

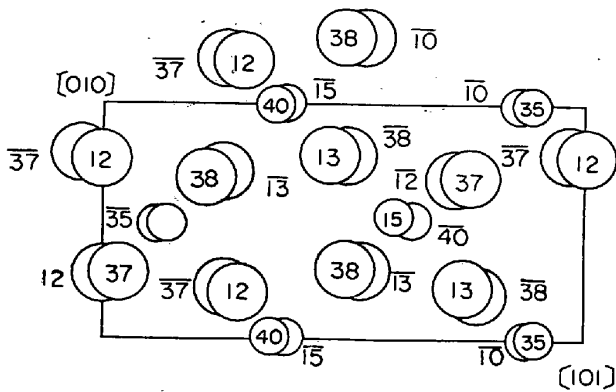
変態の格子定数を示すと表8のとおりである。

MoO<sub>2</sub> および WO<sub>2</sub> は rutile 型構造ではあるが、少しひずんでおり、単斜格子をとる。すなわち結晶構造はいずれも単斜格子,  $C_2^2-P2_1$ ,  $Z=4$  であり, MoO<sub>2</sub> の格子定数は  $a = 5.608 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.842 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.517 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119^\circ 75'$ , WO<sub>2</sub> は  $a = 5.650 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.892 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.550 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120^\circ 42'$  であり, MoO<sub>6</sub> 八面体の稜共有で連なっている点は rutile と似ているが(図10参照), Mo は八面体の中心になく, 2個の Mo が接近して組をつくっており, したがって Mo-Mo 間距離は  $2.46 \text{ \AA}$  と

\* rutile の場合, Mのまわりの6個のOはほぼ等距離にあり, ほぼ両イオン半径の和に一致している。しかしながら O-O 間距離は一つだけが両 O<sup>2-</sup> の接触和よりも短かい。いまイオン結晶において陽イオンとこれをとりまく6個の陰イオンとの間の距離が等しい場合について静電エネルギーを計算すると,  $c/a=0.721$  のとき, この結晶はもつとも安定であり, O-O 間距離は  $2.40 \text{ \AA}$  になる。この距離は O<sup>2-</sup> 半径の2倍 ( $2.80 \text{ \AA}$ ) よりも著しく短かく, したがって陰イオン相互間の反発力によつて  $a$  は大きくなり,  $c/a$  は小さくなる。このような陰イオン相互間の反発力が  $c/a$  を小さくする傾向にはたらき, また Madelung 定数 (正負の電荷の分布状態によつて決まる静電引力に関する定数) が  $c/a$  を大きくする傾向にはたらき, これらの傾向がつかつて均衡を保ち,  $c/a=0.644$  付近におちつく。これが  $c/a$  の実測値が理論値よりも小さく, 一つの O-O 間距離 ( $2.50 \text{ \AA}$ ) が短くなつていっている原因であると考えられる<sup>21)26)</sup>。同様の現象は TiO<sub>2</sub> の他の変態 anatase および brookite にもみとめられ, これらの変態における O-O 間の最小距離はいずれも約  $2.50 \text{ \AA}$  である。



(a) Rutile (TiO<sub>2</sub>)



(b) MoO<sub>2</sub>

図10 MoO<sub>2</sub> の結晶構造および Rutile (TiO<sub>2</sub>) 型構造との比較, (a) は (001) への投影図

3.06Å のふたとおりである。VO<sub>2</sub> の常温相のものもひずみ-rutile 型の単斜格子で  $a = 5.743 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.517 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.375 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 122^\circ 36'$  であり, 約 70°C で rutile 型の正方格子に転移する<sup>27)</sup>。NbO<sub>2</sub> は正方格子であるが, 厳密には rutile と同形でなく,  $I4_1/a$ ,  $Z = 32$ ,  $a = 13.71 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.985 \text{ \AA}$  の大きな格子であり, MoO<sub>2</sub> や WO<sub>2</sub> と異なる配列をとる。

介在物として興味あるものは Ti と Nb の酸化物である。比較的 Ti 量の多い鉄鋼中にはしばしば灰色~暗灰色の TiO<sub>2</sub> が認められるが, 大低の場合微細な Fe 粒子を含んでおり, したがって titanium magnetite の分解 ( $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{TiO}_2 + \text{Fe}$ ) によつて凝固過程に生成されたものと考えられる。また Nb 添加量のやや多い鉄ならびにリムド鋼中には正方晶の NbO<sub>2</sub> が認められる。

2.3.3 Silica (SiO<sub>2</sub>) 型の酸化物

IV 価の元素の酸化物において, 陽イオンの大きさが rutile 型構造の酸化物のそれよりも小さくなると, 一般に 4 配位の SiO<sub>2</sub> 型構造をとる。前述のように SiO<sub>2</sub> はイオン性と共有性の結合をほぼ同程度にもつた酸化物であり, 多くの変態がある。構造型には quartz, tridymite および cristobalite の 3 種があり, それぞれに  $\beta$  (高温形) 変態と  $\alpha$  (低温形) 変態とがある\*。いずれも Si のまわりに 4 個の O が配位した SiO<sub>4</sub> 四面体からなり, 各 SiO<sub>4</sub> 四面体はその頂点の O を共有して 3 次的に連なり, 立体的な網目状の構造をつくっている。この場合 O は 2 個の Si と結合しており, Si : O = 1 : 2 の関係を満足している。したがって SiO<sub>2</sub> における変態は, 構造的には SiO<sub>4</sub> 四面体の連鎖方式と Si-O-Si の結合角の違いによつて生ずるわけである。CaF<sub>2</sub> 型や rutile 型構造が O の密な充填に近い構造であるのにくらべ, SiO<sub>2</sub> 型

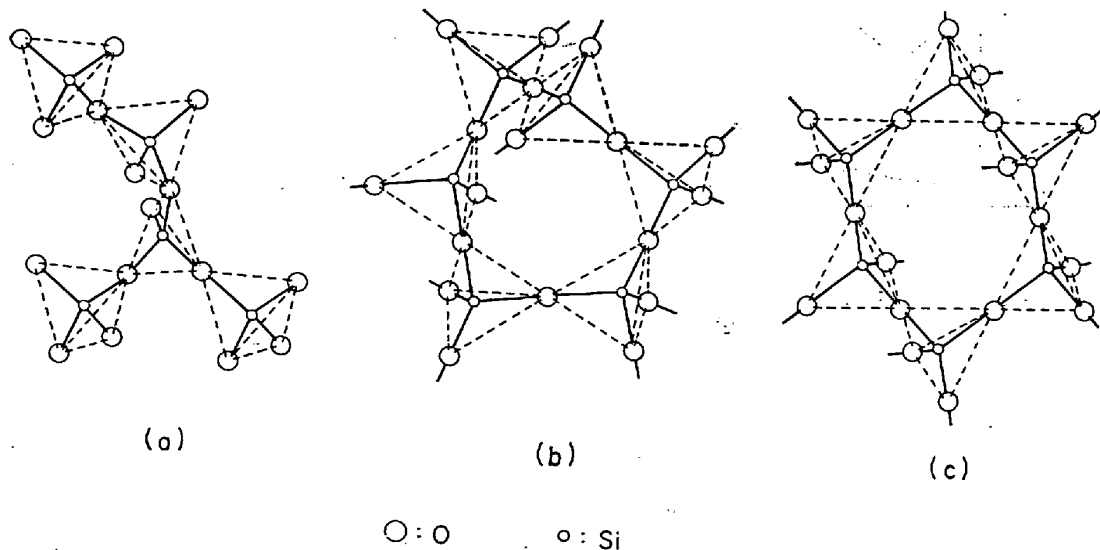


図11 高温形 silica の結晶構造, (a)  $\beta$ -quartz における SiO<sub>4</sub> 四面体のラセン状配列, (b)  $\beta$ -tridymite における SiO<sub>4</sub> 四面体の六角環状配列および (c)  $\beta$ -cristobalite における SiO<sub>4</sub> 四面体の六角環状配列。

\* silica には種々の変態があり, 常圧下では  $\alpha$ -quartz  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -quartz  $\rightleftharpoons$  tridymite  $\rightleftharpoons$  cristobalite  $\rightleftharpoons$  liquid の各相が安定である。一般に低温形および高温形 quartz はそれぞれ  $\alpha$ -quartz,  $\beta$ -quartz とよばれている。また tridymite, cristobalite においても同様に低温形を  $\alpha$ -変態, 高温形を  $\beta$ -変態とよんでいるが, ときにはこのよび方が逆になっていることがあるので注意を要する。

は全体としてかなりすきまの多い開放的な構造である\*。

$\beta$ -quartz, tridymite および cristobalite の構造を図 11 に示す。  $\beta$ -quartz を c 軸に直角の面に投影すると、  $\text{SiO}_4$  四面体群は互いに高さをこととしたラセン状に配列しており、 Si-O-Si 結合角は約  $150^\circ$  である。このように  $\text{SiO}_4$  四面体群がラセン状に結合していることが右水晶と左水晶とを生ずるゆえんである。  $\beta$ -quartz は  $573^\circ\text{C}$  で  $\alpha$ -quartz に転移し、この際著しい収縮をとる。  $\beta$ -tridymite は六方格子であり、quartz に比べると著しく開放的な構造であり、したがって密度や屈折率も小さい。  $\text{SiO}_4$  四面体は六角の環状に配列しており、 Si-O-Si 結合角は約  $180^\circ$  である。また  $\beta$ -cristobalite の構造は diamond 型の面心格子であり、 Si は C と同じような位置をしめ、 Si と Si との間に O がはいつた構造であり、したがって zincblende ZnS 型の構造である。  $\text{SiO}_4$  四面体は tridymite と同様に六角環状に配列しているが、頂点共有の四面体の相互の回転角が若干異なっており、 Si-O-Si 結合角は  $180^\circ$  よりも少しひずんでいる。したがってこの構造もかなり開放的であり、密度も小さい。  $\beta$ -変態は転移により  $\alpha$ -変態にかわるが、この場合  $\text{SiO}_4$  四面体群の連鎖状態はかわらず、図 12 に示したように  $\text{SiO}_4$  四面体の変位や回転によつて Si-O-Si 結合角が変化するだけであり、したがって  $\beta$  変態  $\rightleftharpoons$   $\alpha$ -変態の転移速度ははやい。一般に  $\alpha$ -変態への転移によつて Si-O-Si 結合角は小さくなり、対称性も低下す

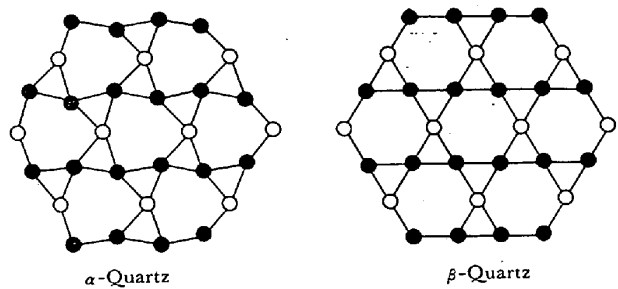


図 12  $\alpha$  (低温形)-quartz および  $\beta$  (高温形)-quartz の転移による原子の変位および結合角の変化

る。  $\alpha$ -tridymite (斜方格子) および  $\alpha$ -cristobalite ( $\beta$ -cristobalite のひずんだ正方格子) はいずれも常温では準安定相として存在するものであり、したがって再配列によつて密な充填型の安定な  $\alpha$ -quartz に転移する傾向がある。一方 quartz, tridymite および cristobalite は互いに構造が異なるので、各変態間の転移に際しては  $\text{SiO}_4$  四面体群の再配列を要し、転移速度はかなりおそく、したがって  $\beta$ -変態がしばしば常温下においても準安定状態として存在しうる。これらの  $\text{SiO}_2$  の転移関係を示すとつぎのとおりであり、各変態の結晶構造を示すと表 9 のとおりである。

(1) おそい転移 (sluggish type inversion)\*\*

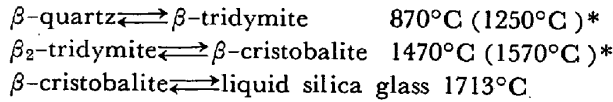
表 9. Silica のおもな変態の結晶構造

	結 晶 構 造	密 度	光 学 性
$\alpha$ -quartz (低温型)	六方格子 (三方偏四面体) $D_3^4-C_3, 21,$ $a = 4.903 \text{ \AA},$ $c = 5.393 \text{ \AA}, Z = 3$	2.65	$n\omega\beta = 1.5352$ $\epsilon\gamma = 1.5430$ $2V(+)$
$\beta$ -quartz (高温型)	六方格子 (六方偏四面体) $a = 4.989 \text{ \AA},$ $c = 5.446 \text{ \AA}, Z = 3$	2.52	$n\omega\beta = 1.5328$ $\epsilon\gamma = 1.5404$
$\alpha$ -tridymite (低温型)	斜方格子 (偽六方格子) $a = 9.88 \text{ \AA},$ $b = 17.1 \text{ \AA},$ $c = 16.3 \text{ \AA}, Z = 64(?)$	2.26, 2.26~2.30	$n\omega\beta = 1.475$ $2V(+)=36.5^\circ$
$\beta_1$ -tridymite (低-高温型) $\beta_2$ -tridymite (高-高温型)	六方格子 六方格子 $a = 5.03 \text{ \AA},$ $c = 8.22 \text{ \AA}, Z = 4$	2.30	—
$\alpha$ -cristobalite (低温型)	正方格子 $D_4^4-P_4, 2, 2,$ $a = 4.973 \text{ \AA},$ $c = 6.95 \text{ \AA}, Z = 4$	2.32, 2.32~2.33	$n\omega\beta = 1.486$ $\epsilon\gamma = 1.484$ $2V(-)$
$\beta$ -cristobalite (高温型)	立方格子 $T^4-P_2, 3,$ $a = 7.12 \text{ \AA}, Z = 8$ $a = 7.11 \sim 7.135 \text{ \AA} (200^\circ$ $\sim 1000^\circ\text{C})$	2.21, 2.16~2.23	$n\omega\beta = 1.466$
Silica glass (低圧型)	非 晶 質	2.21, 2.07~2.22	$n\omega\beta = 1.4600$

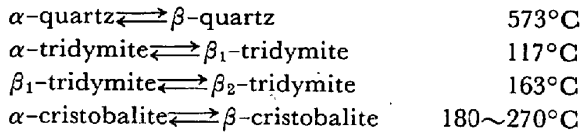
\* これは  $\text{Si}^{4+}$  が小さいこと、ならびに Si と O の電気陰性度の差からみて、イオン性の結合が約 50%、共有性の結合も約 50% であり、この共有結合の影響が大きくあらわれている結果である。

\*\* sluggish type inversion は一般に表面から始まり、逐次内部に進行するので反応はおそいといわれている。転移を進行させるためには移転温度に十分、長時間保持するか、あるいは反応の促進剤が必要である。普通、転移点を越え、ほかの変態領域に入っても転移速度がそう大きく変わらないので準安定相として存在する。





(2) はやい転移 ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$  type inversion)\*\*



鉄鋼中に介在物として  $\alpha$ -quartz はしばしば暗灰色をおびた粒状晶の形で存在しており、研磨面では板状を呈することが多い。quartz  $\rightarrow$  tridymite  $\rightarrow$  cristobalite 転移は造塊あるいは熱処理条件下では完全には進行せず、また一度生成した cristobalite や tridymite もその後の冷却過程ではほとんど quartz に転移する機会はない。したがって介在物中に  $\alpha$ -quartz が存在するかどうか、また存在する場合にはその大きさや析出状態をよく観察することにより、その介在物の生成経路を知ることができる。大抵の場合、鉄鋼中に存在する  $\alpha$ -quartz は外来的な原因によるものである。tridymite は暗灰色をおびた板状またはレース様の薄板状で析出する傾向がある。介在物としてもつとも重要なものは cristobalite であり、この結晶は種々の非晶質または結晶質ケイ酸塩のマトリックス中に樹枝状晶として晶出しやすく、研磨面ではしばしばロゼット状を呈す。また cristobalite はケイ酸塩系介在物の周辺に層状に折出し、ときには微小気泡をともなっていることがある。これは鋼中の C や Si によつて介在物中の FeO や MnO 成分がその表面で還元され、SiO<sub>2</sub> 成分が濃化した結果であると考えられる。cristobalite 相中には数%程度の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などが固溶しうるので、これらの酸化物の有無を調べ、製鋼-造塊条件、とくに脱酸条件を検討することにより、この種の介在物の生成経路をかなり適確に知ることができよう。介在物のなかには、cristobalite がマトリックスを形成し、その内部あるいは周囲に他の酸化物 (たとえば Ferro-Cr 中の介在物では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の結晶を伴うことがある。また軸受鋼などにおいては暗灰色をおびた比較的に大きい板状の  $\alpha$ -quartz が集合してマトリックスを形成し、その中に灰色の MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶とともに灰白色~灰色の cristobalite が粒状晶として分散析出していることがある。この種の cristobalite は quartz を約 1500°C に加熱した場合に生ずる cristobalite と同構造であり、したがってこれは外来的介在物の変化過程を示すものとして興味深い。

Rhodonite MnO·SiO<sub>2</sub> のようなケイ酸塩は、その析出状態のいかんによつては cristobalite とよく誤認されるが、一般に後者の方がかたいので、微小硬度を測定して区別することができる。また SiO<sub>2</sub> は電子線照射によつて淡青色~青色の蛍光を発するので、この性質を利用

して容易に SiO<sub>2</sub> を検出することができる。介在物中の SiO<sub>2</sub> の変態を判定しかねる場合がしばしばあるが、このような場合、介在物の光学顕微鏡的形態と生成時の熱履歴がその判定に非常に役立つことがある。

2.4 V価の元素の酸化物

V 価の元素の酸化物で構造のわかっているものは非常に少なく、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> がその代表的なものである。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 斜方格子, D<sub>2h</sub><sup>13</sup>-Pmmn, Z=2, a=11.519Å, b=3.564Å, c=4.373Å, ひずんだ VO<sub>4</sub> 四面体の1面上にあるVが隣りの四面体に属するOに配位して三方両錐形の5配位をとっている。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の構造は対称面のあるD<sub>2h</sub> 格子であり、この三方両錐形のVO<sub>5</sub> 多面体が頂点を共有して三次元的に連なっている。すなわち図13に示したように三方両錐体は O<sub>I</sub> を共有してb軸方向にzig-zag 状につながり、O<sub>I</sub> は3個のVO<sub>5</sub> 三方両錐体に属している。またこの鎖は O<sub>II</sub> によつて互いにa軸方向に連なり、c面に平行な層を形成しており、O<sub>II</sub> は2個のVO<sub>5</sub> 三方両錐体に属している\*\*\*。なおc軸方向には V...O<sub>I</sub> の遠い方の弱い結合 (2.81Å) が残るので (001) 面に平行な著しい劈開がある。この遠い方の

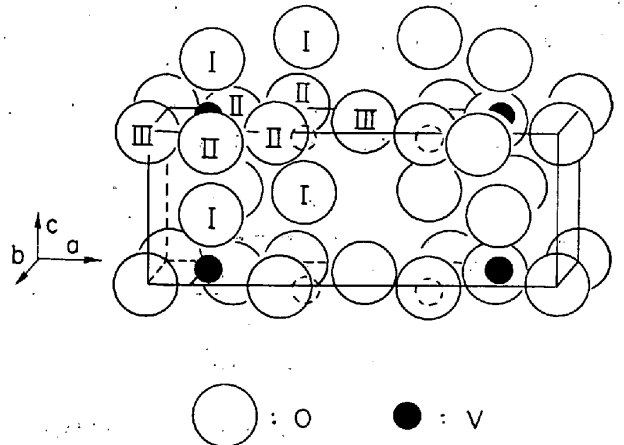


図13 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶構造

$V-O_{I1} = 1.54\text{Å}$  (1),  $V-O_{I2} = 2.02\text{Å}$  (1),  
 $V-O_{II} = 1.77\text{Å}$  (1),  $1.88\text{Å}$  (2).

V...O<sub>I</sub> 結合まで入れるとVはひどくひずんだ八面体形の6配位をとることになる<sup>2)</sup>。

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> においては、Nb や Ta のイオン半径がVのそれにくらべて大きいので八面体形の6配位をとりやすい\*\*\*\*。これらの酸化物の格子定数を表10に示す。

2.5 VI価の元素の酸化物

VI価の元素の酸化物で典型的な平等格子をもつものは第VII族元素のReの酸化物であり、第VI族のWの高温形酸化物はこれに近い構造をとる。

\* 吉木: "鉱物工学", 技報堂, (1959) 参照.

$\beta$ -quartz(安定)  $\rightleftharpoons$   $\beta_2$ -tridymite(安定) 促進剤, 870°C  $\beta$ -quartz(不安定)  $\rightarrow$   $\beta$ -cristobalite(不安定)  $\rightarrow$ , 1250°C

$\beta_2$ -tridymite(安定)  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -cristobalite(安定) 促進剤, 1470°C  $\beta_2$ -tridymite(不安定)  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -cristobalite(安定)  $\rightarrow$ , 1570°C

\*\*  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  type inversion は high-low inversion (高温形-低温形転移) ともいわれている。この種の転移は一定の温度に達すると結晶の内外ともに瞬間的に変化するので促進剤は必要でない。quartz の  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  転移は熱電対の補正などにもつかわれる。

\*\*\* M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 形酸化物の構造は非常に複雑であるが、第V族元素の酸化物には独特の5個のM-O結合のあることがわかる。5配位が支配的になるとOの密な充填がとりにくく、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のように四面体でもなく、また八面体でもない中間の配位多面体と考えられる複雑な構造が安定になる。

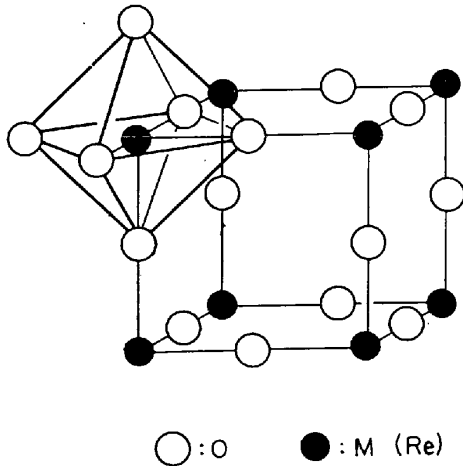
\*\*\*\* Nb, Ta は結晶学的に広範囲の化合物にわたつて同形関係を示すが、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系は完全な混晶系ではなく、2Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 組成の中間化合物があり、これは正方格子であり、a=15.77Å, c=3.84Å であるといわれている<sup>2)</sup>。

表 10. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の格子定数

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
(低温形)* 斜方格子 $a = 6.19 \text{ \AA}$ $b = 3.65 \text{ \AA}$ $c = 3.94 \text{ \AA}$	(高温形) <sup>4)</sup> 単斜格子 $a = 21.50 \text{ \AA}$ $b = 3.825 \text{ \AA}$ $c = 20.60 \text{ \AA}$ $\beta = 121^\circ 45'$	(低温形) <sup>29)</sup> * 斜方格子 $a = 6.20 \text{ \AA}^{**}$ $b = 3.67 \text{ \AA}$ $c = 3.90 \text{ \AA}$	(高温形) <sup>32)</sup> 単斜格子

2.5.1 酸化レニウム (ReO<sub>3</sub>) 型酸化物

ReO<sub>3</sub> は立方格子, O<sub>h</sub><sup>7</sup>-Pm3m, Z=1,  $a = 3.74 \text{ \AA}$  であり, O は立方最密充填に配置し, この八面体形のすきまの 1/4 が Re によつて占められている<sup>33)</sup>. すなわち図 14 に示したように単純立方格子の稜の中点に O が位置し, 各隅点に Re が位置しているので, ReO<sub>6</sub> 八面体が O 頂点共有で平等に 3 次元的につらなつた構造であり, 単位格子の体中心にはかなり大きなすきまがある.

図 14 酸化レニウム (ReO<sub>3</sub>) 型構造

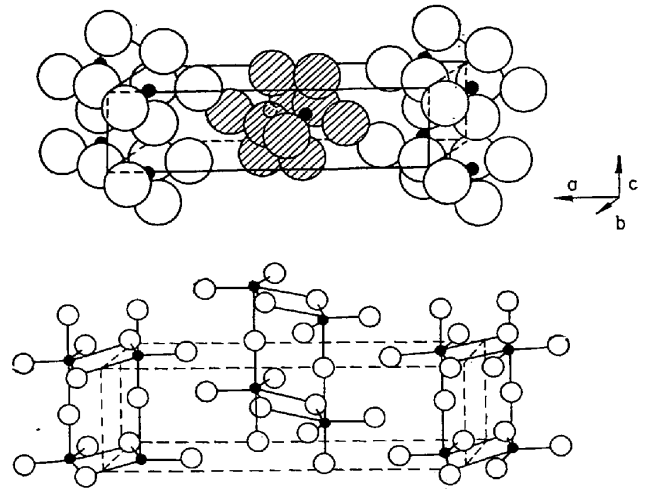
高温形 WO<sub>3</sub> はこの ReO<sub>3</sub> 型格子が少しひずんだ格子であり, 正方格子をとり, D<sub>4h</sub><sup>7</sup>-P4/nmm, Z=2,  $a = 5.250 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.915 \text{ \AA}$  である. ReO<sub>3</sub> 型格子の  $a$  軸の  $\sqrt{2}$  倍の  $a$  をとるため, 単位格子は 2 倍の体積を占める. そのほか低温形 WO<sub>3</sub> を加熱すると約 330°C 以上で斜方格子の変態に転移し<sup>34)</sup>, 710<sup>33)</sup>~735°C<sup>35)</sup>で正方格子に転移することが知られている. 低温形 WO<sub>3</sub> は単斜格子, C<sub>2h</sub><sup>5</sup>-P2<sub>1</sub>/c, Z=4,  $a = 7.285 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.517 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.835 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.9^\circ$  であり, ReO<sub>3</sub> 型立方格子の 4 倍の単位格子である<sup>36)</sup>.

## 2.5.2 その他の構造の酸化物

CrO<sub>3</sub> は斜方格子, C<sub>2h</sub><sup>6</sup>-Ama, Z=4,  $a = 5.743 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.557 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.789 \text{ \AA}$  であり<sup>37)</sup>, ひずんだ CrO<sub>4</sub> 四面体が O 頂点を共有して  $a$  軸方向に zigzag 鎖を形成し, 鎖と鎖との間には van der waals 力が働らき, 近接している. Cr-O 間距離は 1.79 Å (2), 1.81 Å (2) で

あり, 4 配位の Cr<sup>6+</sup> のイオン半径を用いて計算した値と比較的によく一致している.

MoO<sub>3</sub> も ReO<sub>3</sub> や WO<sub>3</sub> と異なり, 平等格子ではなく層状格子をつくる. 構造は斜方格子で, D<sub>2h</sub><sup>8</sup>-Pnma, Z=4,  $a = 13.85 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.696 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.966 \text{ \AA}$  であり<sup>38)</sup>, Mo は 6 個のひずんだ八面体形の O にかこまれ, この MoO<sub>6</sub> 八面体は稜共有で  $b$  軸方向に zigzag 状に鎖を形成し, この鎖は O 頂点を共有して  $b$   $c$  面に平行に層状に結ばれている (図 15 参照). したがつて O はほぼ立方最密充填配列をしているが, ReO<sub>3</sub> 型酸化物では八面体の各 O 頂点を共有して 3 次元的平等格子を形成しているのに対し, MoO<sub>3</sub> では稜共有があるため, 共有されない O がある.

図 15 MoO<sub>3</sub> の結晶構造 ( $bc$  面にそつた層のならびを示し, 斜線部は中間にはいる層をあらわす, 白: O, 黒: Mo)

WO<sub>3</sub> や MoO<sub>3</sub> であらわされる組成よりも若干 O の少ない酸化物があるが, これらの酸化物はその組成に対応して一定の構造をもっている. 前述のように WO<sub>3</sub> ( $\alpha$  相) はひずんだ ReO<sub>3</sub> 型構造であり, WO<sub>2</sub> ( $\delta$  相) はひずんだ rutile 型構造であり, これらの中間の  $\beta$  および  $\gamma$  相の構造は WO<sub>3</sub> に似ているが Berthollide 型の化合物ではなく, つぎのような構造をもっている\*\*\*.

$\beta$ -相, W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>: 単斜格子, C<sub>2h</sub><sup>1</sup>-P2<sub>1</sub>/m, Z=2W<sub>10</sub>O<sub>29</sub>,  
 $a = 12.05 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.767 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.59 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.72^\circ$ <sup>39)40)</sup>

$\gamma$ -相, W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>: 単斜格子, C<sub>2h</sub><sup>1</sup>-P2<sub>1</sub>/m, Z=W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>,  
 $a = 18.28 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.775 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.98 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115.24^\circ$ <sup>41)42)</sup>

W は O の八面体に囲まれており, WO<sub>3</sub> と異なる点はどこどころに稜共有の部分があり, また八面体もかなりひずんでおり, 必ずしも W が中心にあるとは限らない\*\*\*\*. これらの酸化物はせまい範囲内で欠けた格子をつくりうるが, 各相の中間範囲では 2 相が共存する (図 16 参照).

\* X線回折結果によれば, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> にはさらに大きな格子の存在を示す回折線が認められる<sup>29)</sup>.

\*\* S. LAGERGREN ら<sup>30)</sup>によれば  $a = 35.6 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.79 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.735 \text{ \AA}$  であり, ASTM X-ray powder data file<sup>31)</sup>によれば  $a = 6.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.66 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.88 \text{ \AA}$  である.

\*\*\* O. GLEMSE, H. SAUER ら<sup>39)</sup>によれば,  $\alpha$  相: WO<sub>3</sub>, 青味をおびた黄色,  $\beta$  相: WO<sub>2.90</sub>, 青色の針状結晶,  $\gamma$  相: WO<sub>2.75</sub>~WO<sub>2.65</sub>, 赤紫色針状結晶,  $\delta$  相: WO<sub>2</sub>, 褐色である.

\*\*\*\* このような配置が強誘電体の原因の一つになっているようである.

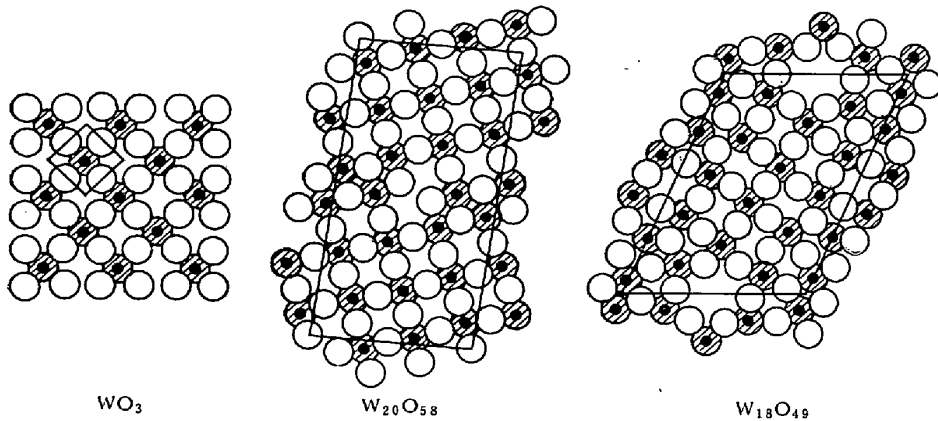


図16 酸化タングステンの結晶構造  
(偽立方の a 面, b 面および b 面への投影図)

2.6 複酸化物

2種または2種以上の陽性元素あるいは酸化数の異なる同じ陽性元素からなる酸化物で、これらの原子がほぼ平等に規則的に配列し、酸素酸イオンと考えられる原子団を含まないものを複酸化物 (Double oxide) と称している。一般に2種以上の陽性元素のイオン半径にあまり差がない場合には複酸化物をつくり、イオン半径がかなり異なる場合には、小さい方の原子は数個のOと結合して基イオンをつくりやすく、酸素酸塩になる。

Mo の酸化物についても同様のことが知られている\*。  
MoO<sub>3</sub> (α相) は斜方格子であり、WO<sub>3</sub> の構造とは異なるが、MoO<sub>2</sub> (δ相) は WO<sub>2</sub> と同形であり、そのため中間の β, β' および γ 相はいずれも特異な構造をとる。β と β' 相は原理的にはひずんだ八面体のO頂点および稜の共有からなり、その中に Mo が囲まれているが、γ 相では八面体の稜共有の層があり、Mo が四面体形配位で層と層とをひきつけている。各相の格子定数はつぎのとおりである。

- β-相, Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub>: 単斜格子, C<sub>2h</sub><sup>1</sup>-P2<sub>1</sub>/a, a=16.90Å, b=4.055Å, c=13.38Å, β=106°27'
- β'-相, Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub>: 単斜格子, C<sub>2h</sub><sup>1</sup>-P2<sub>1</sub>/a, a=16.74Å, b=4.019Å, c=14.53Å, β=45°45'
- γ-相, Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>: 斜方格子, D<sub>2h</sub><sup>16</sup>-Pnma, a=24.40Å, b=5.450Å, c=6.723Å

そのほかVの酸化物にもこの種の化合物が知られている。VO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系には中間相 V<sub>12</sub>O<sub>26</sub> があり、これはひずんだ VO<sub>6</sub> 八面体の稜または頂点共有の連なりからなっている<sup>43)</sup>。

2.6.1 スピネル (Spinel) 型の酸化物

hercynite は Fe<sup>2+</sup> と Al<sup>3+</sup> を含み, spinel は Mg<sup>2+</sup> と Al<sup>3+</sup> を含み, それぞれ FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であらわされる組成をもっている。すなわちこの種の酸化物は A<sup>2+</sup>B<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub> なる一般式であらわされる化合物であり、構造的にはいずれも立方晶系に属している。Oは立方最密充填に配列し、4個のOで囲まれた四面体形のすきまにAが入り、8個のOで囲まれた八面体形のすきまにBが位置し、それぞれ鎖状に結合して配列している。理想の場合には図17に示したような配列をとり、(a)と(b)とが交互につみ重なって、相隣の層では四面体の鎖(T)と八面体の鎖(O)との方向が互いに直交している。このような層が4枚重なって1つの単位格子を形成しており、したがってもつとも簡単な立方最密充填型構造のMgOに比べると、単位格子の稜の長さは2倍であり、体積は8倍になる。単位格子中には A<sup>2+</sup>B<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub> の8分子が含まれているので、32個のOが図18に示したような累層を形成し、A<sup>2+</sup> は64個の四面体形のすきまのうち8個を占め、B<sup>3+</sup> は32個の八面体形のすきまの

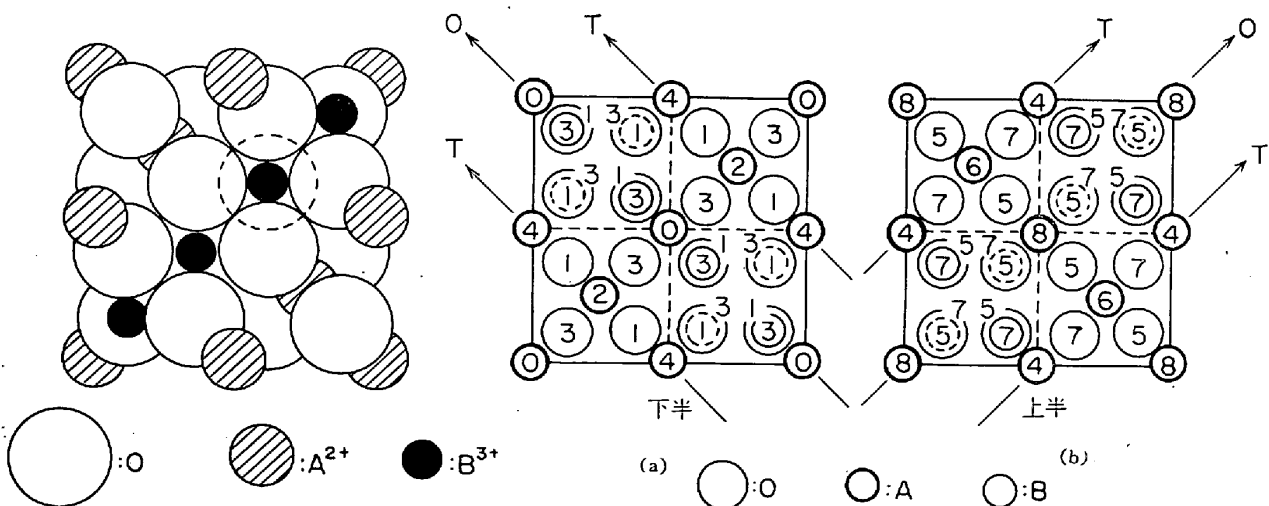
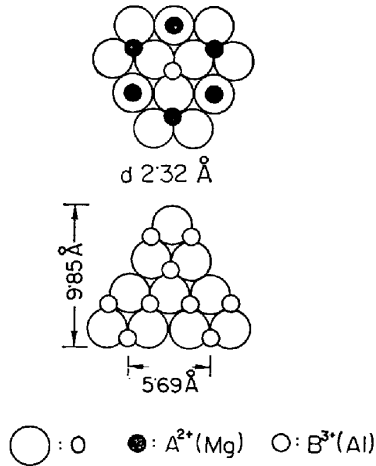


図17 Normal spinel の結晶構造  
(右は原子の位置を示しており、数字は 1/8 単位の高さをあらわす)

\* A. MAGNELI ら<sup>42)</sup>によれば、α相: MoO<sub>3</sub>, 白色粉末, β相: MoO<sub>2.90</sub>, 青緑色の針状結晶, 約 650°C<sub>+</sub>で生成し, Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub>, β'相: MoO<sub>2.99</sub>, β相とじているが, 約 700°C で生成し, Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub>, γ相: MoO<sub>2.75</sub>, 赤紫色の結晶, Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, δ相: MoO<sub>2</sub>, 紫褐色, ε相: 組成不明, 850°C で生成する黒色薄片状の結晶。

図18 Spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の結晶構造

(d は上図の層の上に下図の層をかさねた場合の層間距離を示す)。

うち 16 個を占めている。これが普通の正常スピネル (normal spinel) の構造であり、空間群は  $O_h^1$ -Fd3m,  $Z=8$  である。そのほか  $A^{2+}B_3^{3+}O_4$  形酸化物には上記四面体形のすきまの 8 個の同価点に  $A^{2+}$  のかわりに 8 個の  $B^{3+}$  が入り、残りの 8 個の  $B^{3+}$  と 8 個の  $A^{2+}$  が八面体形のすきまに無秩序に入つたものがあり、これを逆スピネル (inverse spinel) という。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などはいずれも代表的な逆スピネル型の酸化物である。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は黒色金属光沢を有し、強磁性体であり、また半導体でもあるという事実はこれが逆スピネルであることを裏がきするものであり、16 個の同価点にある 8Fe<sup>2+</sup> と 8Fe<sup>3+</sup> との間で互いに電子を受授しうる構造であると推定される<sup>43)</sup>。これに対して Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は正常スピネルである。またスピネル型構造をとる酸化物のなかには正常スピネルでも逆スピネルでもなく、 $A^{2+}$  と  $B^{3+}$  とがかなり乱れて 8 個および 16 個の同価点に分布しているものがあり、乱れスピネル (random spinel) とよばれている。高温で生成された酸化物を急冷したような場合にはしばしば乱れ構造をとることがある。さらに陽イオンの欠けた構造 (defect structure) もあり、酸化物の生成条件、熱履歴などによつて一義的な構造をとらぬ場合がかなりある\*。つぎに参考までに  $A^{2+}B_3^{3+}O_4$  形のスピネル型酸化物の格子定数を表 11 に示す(備考 1)(備考 2)。

$AB_2O_4$  形の組成をもつたスピネル型酸化物を組成上から分類すると (1)  $A^{2+}$ ,  $B^{3+}$ , (2)  $A^{4+}$ ,  $B^{2+}$ , および

表 11.  $A^{2+}B_3^{3+}O_4$  形スピネル型酸化物の格子定数  
立方格子,  $O_h^1$ -Fd3m,  $Z=8$ 

$a$ (Å) (型)			$a$ (Å) (型)		
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.086	(N)	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ***	8.47	(I)
MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.271	(N)	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.42	(N)
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.113	(N)	CdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.69	(N)
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.08	(N)	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.320	—
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.06	(I)	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.436	—
CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.086	(R)	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.348	(I)
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.06	(N)	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.320	(I)
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> **	8.366	(R)	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.34	—
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.515	(R)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.110	(N)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.374	(I)	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.097	(I)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.34	(I)			

(注) N は正常スピネル, I は逆スピネル, R は乱れスピネルをあらわす。

(3)  $A^{6+}$ ,  $B^{1+}$  の 3 種の組み合わせが考えられる。スピネル型酸化物が完全なイオン結晶であるとする (1) は正常スピネル, (2) は逆スピネル型の構造がもつとも安定であるが<sup>46)</sup>, 実際にはかならずしもそのようにはなつておらず、完全なイオン結晶であるとはいえない。 $A^{4+}B_3^{3+}O_4$  形酸化物には正常スピネル型の GeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 逆スピネル型の Fe(Ti Fe)O<sub>4</sub>, Zn(Ti Zn)O<sub>4</sub>, Co(Sn Co)O<sub>4</sub>, Zn(Sn Zn)O<sub>4</sub>, Mg(Ti Mg)O<sub>4</sub> などがある。 $A^{6+}B_3^{3+}O_4$  形酸化物には Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, AgMoO<sub>4</sub> などがあり、この種の酸化物では Mo や W が四面体形配位の 8 個の同価点に入り、Na や Ag が八面体形 6 配位の 16 個の同価点に入っており、見方によつては MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> や WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の酸素酸塩イオンがあるともいえる。

つぎに鉄鋼中にみられる 2, 3 の代表的なスピネル型酸化物について参考までに述べる。

hercynite FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: hercynite は Al 処理鋼あるいは Al キルド鋼中に普通に認められる化合物であり、微細な単結晶として析出する場合もあり、また FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ケイ酸塩のマトリックス中に析出している場合もあり、いずれの場合も galaxite MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の析出状態と非常によく似ている。FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系では、約 850°C 以上の温度下ではほとんど完全に固溶するが、それ以下の温度下には “immiscibility gap” が認められる<sup>47)</sup>。hercynite 相は 20~55% の範囲の FeO を含んでおり、FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 組成のものは FeO : 41%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 59% である。鉄鋼中に認められる hercynite は比較的 FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 組成に近いが、鋼種によつては FeO 成分の 1 部が MnO や MgO で置換されたもの、あるいは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の 1 部が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で置きかえられたものが

\*  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はスピネル型構造の 8 個の四面体形のすきまと 16 個の八面体形のすきまの合計 24 個のすきまに 21 $\frac{1}{3}$  個の Al や Fe がそれぞれ無秩序に配置した構造である。ともに欠けた格子点をもつた構造の乱れスピネルとも考えられる。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の格子定数は  $a=8.44\text{Å}$ <sup>45)</sup>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は  $a=8.34\text{Å}$  である。 $\gamma$ -FeOOH を比較的低い温度で熱分解して得られる  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Fe<sub>3</sub><sup>3+</sup>(Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>□<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>O<sub>28</sub> または Fe<sub>3</sub><sup>3+</sup>(H<sub>4</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>)O<sub>32</sub> であらわされるといわれている<sup>21)</sup>。

\*\* MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はスピネル型であるが、Mg<sup>2+</sup> よりも大きいイオンである Ca<sup>2+</sup> の化合物 CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はもはやスピネル型の構造をとらず、別の構造になる。

\*\*\* 高温相を急冷したもの。徐冷したものは正方構造をとる。

備考 1 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 立方格子,  $D_{4h}^{19}$ -I4<sub>1</sub>/amd,  $Z=4$ ,  $a=5.76\text{Å}$ ,  $c=9.44\text{Å}$ 。これは  $\sqrt{2}a=8.14\text{Å}=a'$  としての単位格子が立方スピネルの単位格子に対応しており、その場合  $Z=8$  である。すなわち正方にひずんだ正常スピネルであり、Mn<sup>3+</sup> が平面正方形混成軌道を取りやすいために生じたひずみをもつと考えられる Mn<sup>2+</sup>Mn<sup>3+</sup>O<sub>4</sub> 形の複酸化物である。八面体形 6 配位の 16 個の同価点 (スピネル型の構造における同価点) に入る Mn<sup>3+</sup> が正八面体からひずんで  $c/a'=1.15$  の軸率を示す。CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が立方格子 ( $c/a'=1.15$ ) をとるのも同様なひずみによるものである。

備考 2 このほか  $A^{2+}B_3^{3+}O_4$  形のスピネル型酸化物には MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CdGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などがある。

みとめられる。

galaxite  $MnAl_2O_4$ : hercynite と同様に Al を加えた C 鋼, 低合金鋼に広くみとめられる化合物であり, galaxite 中の MnO 成分の 1 部が FeO や MgO で, また  $Al_2O_3$  成分の 1 部が  $Fe_2O_3$  や  $Cr_2O_3$  で置換されたものもある。galaxite 相中の MnO 量は 35~66% であるが, 鉄鋼中に析出する galaxite 相は  $MnAl_2O_4$  組成 (MnO : 41%,  $Al_2O_3$  : 59%) に近いものが多い。ところがスラグ中あるいはスラグ系介在物中に認められる galaxite 相は上記の範囲の  $MnO$  または  $Mn_{1-x}Fe_xO$  を含んでいる。一般に鉄鋼中では単独に析出している場合と  $SiO_2$  またはケイ酸塩系介在物中に析出している場合とがあり, Cr 鋼中では  $Mn(Cr, Al)_2O_4$  が析出しやすい。通常 galaxite は灰色を呈し,  $Mn(Cr, Al)_2O_4$  は灰白色をおび, いずれも典型的な立方晶として析出している。光学顕微鏡的には  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , hercynite, Cr-galaxite  $MnCr_2O_4$  と非常によく似ている。 $\alpha-Al_2O_3$  (micro-H : 3000~4500kp/mm<sup>2</sup>),  $Cr_2O_3$  は galaxite (micro-H : 1500~1700kp/mm<sup>2</sup>) よりもはるかにかたく<sup>46)</sup>, また前者は光学的に異方性であるが, スピネル型酸化物は等方性であり, したがってこれらの性質を利用して簡単に識別することができる。

Cr-galaxite  $MnCr_2O_4$ : Cr 鋼中に認められる一般的な介在物であり, その組成は 15%MnO-85% $Cr_2O_3$  から 32%MnO-68% $Cr_2O_3$  の範囲にある。Ferro-Cr 中には単一相の Cr-galaxite,  $Cr_2O_3$  と Cr-galaxite との複合相,  $Al_2O_3$  量の異なった 2 種類の  $Mn(Cr, Al)_2O_4$  の複合相, あるいは  $Cr_2O_3$  と 2 種の  $Mn(Cr, Al)_2O_4$  相からなる 3 相の複合相などが認められる。このように  $Al_2O_3$  量の異なった 2 種類の  $Mn(Cr, Al)_2O_4$  相が存在することは,  $MnAl_2O_4$ - $MnCr_2O_4$  系に “immiscibility gap” のあることを示すものであるが, Cr 鋼中の介在物についてはこのような事実はみとめられていない。Cr-galaxite は光学顕微鏡的に  $Cr_2O_3$  とよく似ているが, 前記のように前者は後者に比較してかなりやわらかく, また光学的に等方性を示すので容易に識別できる。

chromite  $FeCr_2O_4$ : Cr 鋼とくにステンレス鋼中に認められる一般的なスピネル型酸化物であり, FeO 成分の 1 部が MnO や MgO で, また  $Cr_2O_3$  成分の 1 部が  $Fe_2O_3$  や  $Al_2O_3$  で置換されたものも知られている。 $FeCr_2O_4$ - $FeFe_2O_4$  系には高温では広い固溶範囲が認められるが, 低温下には “immiscibility gap” がある。chromite 相は  $FeCr_2O_4$  組成を中心にしてかなり広い範囲にわたっており<sup>49)</sup>, 一般に Cr 鋼中に認められる chromite 相は  $FeCr_2O_4$  組成 (FeO : 32%,  $Cr_2O_3$  : 68%) のものよりも  $Cr_2O_3$  量の多いものも多く, 鋼の冷却速度がはやい場合には正方変形している。しかしながらこの正方にひずんだ相は不安定相であり<sup>10)</sup>, 鋼を焼なましすると立方格子にかわる。したがって鋼材の熱処理過程ではしばしばひずんだスピネルが中間相として認められる。また比較的大きい chromite が Cr 鋼における砂きず中によくみとめられる。

magnetite  $FeFe_2O_4$ : magnetite は鉄鋼材の表面酸化層中に認められる化合物であり, 鉄鋼材の表面にクラックがある場合あるいは加工過程におけるスケールのまきこみやかみこみなどにより, かなり内部にも認められる

ことがある。一般に magnetite 相は  $FeFe_2O_4$  組成 (FeO : 31%,  $Fe_2O_3$  : 69%) よりも  $Fe_2O_3$  をやや過剰に含む場合が多い。酸化層には表面にうすい haematite  $Fe_2O_3$  層があり, その下に灰色を呈した magnetite/wustite 層がある。高温下では wustite 層は 1 相を形成しているが, 温度が低下するとともに wustite 中の O の溶解度が減少して過飽和の状態に達し, その立方格子が正方にひずみ, 弱い異方性を示すようになるが, さらに温度が下がると分解して等方性の magnetite を析出する。したがって  $\alpha$ -Fe を伴った magnetite は約 560°C 以下における wustite 相の分解生成物であるといえる。鉄鋼材の酸化によつて生ずる magnetite の組成は, 鉄鋼の成分組成によつても異なるが, 大抵の場合 MnO を含んだ (Fe, Mn)  $Fe_2O_4$ , (Fe, Mn)  $(Fe, Mn)_2O_4$  であり, Cr 鋼においては (Fe, Mn)  $(Fe, Cr)_2O_4$  も認められる。介在物中に認められる magnetite も同様であり, FeO 成分の 1 部が MnO や MgO で, また  $Fe_2O_3$  の 1 部が  $Cr_2O_3$  や  $Al_2O_3$  でおきかわつたものが多く, スラグやスケールの混入に起因するといわれており, 一般に巨視的な介在物が多く, 砂きずや砂かみを構成するおもな成分の一つになっている。

## 2.6.2 ABO<sub>3</sub> 形酸化物

### (a) Ilmenite ( $FeTiO_3$ ) 型の酸化物

$A_2O_3$  形の代表的な酸化物は  $\alpha-Al_2O_3$  であり, この構造では前述のように六方最密充填の O のすきまに Al が 6 配位で位置している。この A の半分ずつをほぼ同じ大きさの 2 種の陽イオンでおきかえ, 電気的中性を保つようにすると  $\alpha-Al_2O_3$  型構造に属する菱面体格子の  $FeTiO_3$  型構造になる。 $FeTiO_3$ ,  $MgTiO_3$ ,  $CoTiO_3$ ,  $NiTiO_3$  などの  $A^{2+}B^{4+}O_3$  形の酸化物はいずれもこれに属する。もちろん 2 種の陽イオンを含むため, 対称性は  $\alpha-Al_2O_3$  型構造よりもかなり低く,  $D_{3d}^6 \rightarrow C_{3i}^2$  に低下する。 $FeTiO_3$  型構造は図 19 に示したように  $Al_2O_3$  原子群の上下の Al を  $Fe^{2+}$  と  $Ti^{4+}$  で置換した構造であり, したがって  $FeTiO_3$  はチタン酸塩ではなく, Fe と Ti の複酸化物である。

$FeTiO_3$  は菱面体格子,  $C_{3i}^2-R\bar{3}$ ,  $Z=2$ ,  $a=5.53\text{Å}$ ,  $\alpha=54^\circ 49'$  であり, 六方格子であらわすと  $a=5.09\text{Å}$ ,  $c=14.07\text{Å}$  であり, haematite  $\alpha-Fe_2O_3$  の格子定数に近い。代表的な  $FeTiO_3$  型酸化物の格子定数を表 12 に示す。

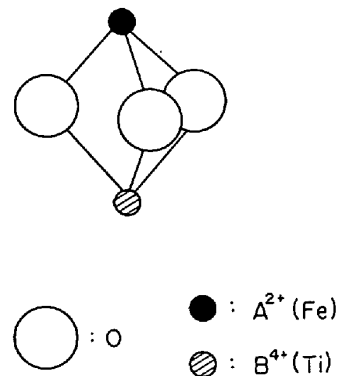


図 19 Ilmenite ( $FeTiO_3$ ) 型構造における  $A^{2+}B^{4+}O_3$  群の配位。

表 12. FeTiO<sub>3</sub> 型酸化物の格子定数  
菱面体格子(三方格子),  $C_{3i}^2-R\bar{3}$ ,  $Z=2$ 

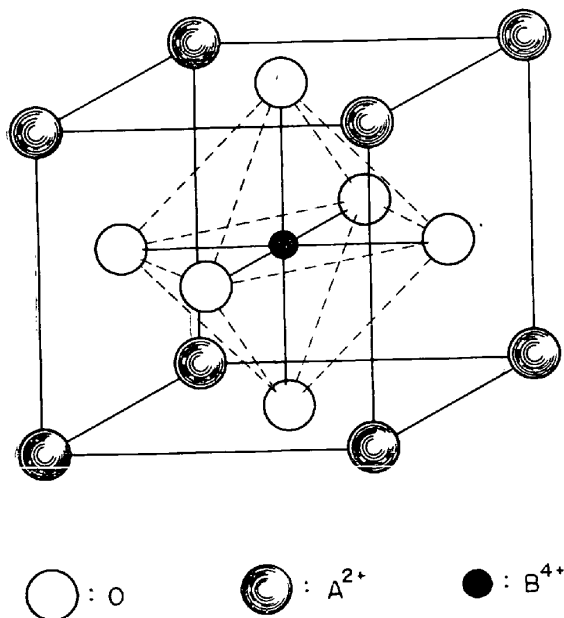
MgTiO <sub>3</sub>	$a = 5.54 k X,$	$\alpha = 54^\circ 39'$
MnTiO <sub>3</sub>	$5.62 k X,$	$54^\circ 49'$
FeTiO <sub>3</sub>	$5.52 k X,$	$54^\circ 49'$
CoTiO <sub>3</sub>	$5.49 k X,$	$54^\circ 42'$
NiTiO <sub>3</sub>	$5.45 k X,$	$55^\circ 08'$
CaTiO <sub>3</sub> (低)	$5.82 x X,$	$53^\circ 36'$
LiNbO <sub>3</sub>	$5.47 k X,$	$55^\circ 43'$

(注) 低温形 CaTiO<sub>3</sub> は FeTiO<sub>3</sub> 型構造であるが、高温形 CaTiO<sub>3</sub> は perovskite (CaTiO<sub>3</sub>) 型斜方格子(偽立方格子)である。

FeTiO<sub>3</sub> は Ti を含む鉄鋼中に認められる代表的な化合物であり、Ti 添加量が比較的に少ない場合に灰褐色の立方晶として析出する。Ti 量が多くなるとともに順次暗灰褐色～褐色の Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、紫黒色の  $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が析出する。また Nb や Ta を添加した鉄鋼中には FeTiO<sub>3</sub> 型六方晶(菱面体格子)の FeNbO<sub>3</sub>、FeTaO<sub>3</sub> が析出するといわれている。

#### (b) Perovskite (CaTiO<sub>3</sub>) 型の酸化物

この構造は上記 FeTiO<sub>3</sub> 型の ABO<sub>3</sub> 形酸化物において、さらにイオン半径の大きい A<sup>2+</sup> におきかえた酸化物にみられる構造であり、CaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub> (>120°C)、SrSnO<sub>3</sub>、BaSnO<sub>3</sub>、CaZrO<sub>3</sub>、SrZrO<sub>3</sub>、BaZrO<sub>3</sub> などがこれに属し、一般に CaTiO<sub>3</sub> 型構造とよばれている\*。理想的な構造は図 20 に示したような立方格子、O<sub>h</sub><sup>h</sup>-Pm3m であり、8 個の A<sup>2+</sup> からなる立方体の中心に B<sup>4+</sup> があり、これが各面の中心に位置する 6 個の O に囲まれており、この TiO<sub>6</sub> 八面体が互いに各頂点で連なって 3 次元の構造をつくり、そのすきまの大き

図 20 Perovskite (CaTiO<sub>3</sub>) 型構造

な空間を占めている A<sup>2+</sup> は 12 個の O で囲まれている。単位格子中には 1 化学組成に相当する ABO<sub>3</sub> が含まれている (Z=1)。FeTiO<sub>3</sub> 型に比べると A と B との大きさがかなり異なっているため、なかには多少軸角のひずんだ偽立方格子をとるものもある。

CaTiO<sub>3</sub> 型構造ではイオン半径は  $r_A > r_B$  であり、A は 12 個の O、B は 6 個の O に囲まれており、したがって理想の場合には  $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$  が成立する。しかしながら実際には  $r_A + r_O = \sqrt{2}t(r_B + r_O)$  において  $t$  は 0.8~1.0 の範囲にある。 $t$  が 0.89 以上の場合はほぼ理想的な立方格子であり、 $0.80 < t < 0.89$  の範囲では斜方、単斜その他の構造を取り、一般に高温下では理想型に近い立方格子をとる。 $t$  が 0.80 以下では前述の FeTiO<sub>3</sub> 型の構造である。

CaTiO<sub>3</sub> は少しひずんだ格子であり、斜方格子、 $Z=4$ 、 $a=5.37 \text{ \AA}$ 、 $b=7.64 \text{ \AA}$ 、 $c=5.44 \text{ \AA}$  であるが、偽立方の単純格子の  $a'=3.82 \text{ \AA}$  をもとにして  $a=\sqrt{2}a'$ 、 $b=2a'$  とした場合の方位と大きさの関係にある<sup>50)</sup>。また参考までに BaTiO<sub>3</sub> を例にとると、室温下では正方格子、 $a=3.994 \text{ \AA}$ 、 $c=4.038 \text{ \AA}$  であるが、軸比  $c/a$  は 1.10 にすぎず、120°C で理想型の立方格子、 $a=4.01 \text{ \AA}$  (200°C) になり、1460°C で六方格子になる\*\*。一方 SrTiO<sub>3</sub> は理想型の立方格子、 $a=3.905 \text{ \AA}$  である。

希土類元素と Cr、V、Fe、Sc などの III 価どおしの A<sup>3+</sup>B<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> 形酸化物も CaTiO<sub>3</sub> 型の斜方格子であり、その他の A<sup>3+</sup>B<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> 形の酸化物も大抵の場合斜方格子であり、1 部三方格子をとるものもあるが<sup>51)</sup>、三方格子へのひずみはわずかである\*\*\*。

そのほか CaTiO<sub>3</sub> 型構造をとる酸化物のなかには CaMnO<sub>3-x</sub> のような格子欠損型のものがあり、これは Mn<sup>3+</sup> と Mn<sup>4+</sup> の割合によつて O の割合がかわつてくるためであり、また Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> では O が規則的に欠損し、それに応じて原子の変位が起こり、Fe は四面体形 4 配位、Ca は 8~9 配位をとつており、組成的には CaFeO<sub>2.5</sub> であるが Berthollide 型の化合物ではない。陽イオン欠損型には tungsten-bronze や Sr<sub>0.5+x</sub>Nb<sub>2x</sub><sup>5+</sup>Nb<sub>1-2x</sub><sup>5+</sup>O<sub>3</sub> などの安定な酸化物がある。

以上に述べた ABO<sub>3</sub> 形酸化物において、B がさらに小さくなると calcite CaCO<sub>3</sub> 型構造になる。FeTiO<sub>3</sub> 型、CaTiO<sub>3</sub> 型はいずれも複酸化物であるが、CaCO<sub>3</sub> 型には独立した CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> が存在し、分子格子を形成する。

#### 2.6.3 ABO<sub>4</sub> 形酸化物

ABO<sub>4</sub> 形の酸化物において A=B の場合は AO<sub>2</sub> 形であり、この代表的な化合物には SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> などがある。したがって ABO<sub>4</sub> 形酸化物でも A と B の大きさがあまり変わらない場合には、上記 AO<sub>2</sub> 形酸化物の構造と密接な構造をとる。BPO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub> などは SiO<sub>2</sub> の高温形 cristobalite 変態と同じ構造であり、AlPO<sub>4</sub>、AlAsO<sub>4</sub>、FePO<sub>4</sub> などは低温形 quartz 変態と同構造である。なお AlPO<sub>4</sub> には表 13 に示したように SiO<sub>2</sub> の場合と同様な転移関係があり、そのおもな変態の格子定

\* CaTiO<sub>3</sub> は常温下では立方格子ではなく、少しひずんだ格子であるが、理想型格子にいまでもこの名称が用いられ、perovskite 型構造といわれている。

\*\* BaTiO<sub>3</sub> の変態および転移  
三方格子  $\xrightarrow{-90^\circ\text{C}}$  斜方格子  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}}$  正方格子  $\xrightarrow{120^\circ\text{C}}$  立方格子  $\xrightarrow{1460^\circ\text{C}}$  六方格子  $\xrightarrow{1612^\circ\text{C}}$  融体

\*\*\* 三方格子の LaAlO<sub>3</sub> は 435°C 以上では立方格子の理想型構造になる。

表 13. SiO<sub>2</sub> および AlPO<sub>4</sub> における転移現象の比較

SiSiO <sub>4</sub>	AlPO <sub>4</sub>
quartz ↕ 870°C tridymite ↕ 1470°C cristobalite ↕ 1710°C liquid SiSiO <sub>4</sub>	berlinite ↕ 815°C tridymite 型 ↕ 1025°C cristobalite 型 ↕ >1590°C liquid AlPO <sub>4</sub> (分解)
$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 573°C	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 586°C
$\alpha \rightleftharpoons \beta_1$ 117°C $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ 163°C	$\alpha \rightleftharpoons \beta_1$ 93°C $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ 130°C
$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 200~270°C	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 210°C

(注)  $\alpha$  は低温形,  $\beta$  は高温形変態をあらわす.表 14. SiO<sub>2</sub>, AlPO<sub>4</sub> および GaPO<sub>4</sub> の同形関係

変 態 型	SiSiO <sub>4</sub>	AlPO <sub>4</sub>	GaPO <sub>4</sub>
低温形 quartz 型 (六方格子)	$a = 4.903 \text{ \AA}$ $c = 5.393 \text{ \AA}$	$a = 4.93 \text{ \AA}$ $c = 2 \times 5.47 \text{ \AA}$	$a = 4.917 \text{ \AA}$ $c = 2 \times 5.55 \text{ \AA}$
低温形 cristobalite 型 (正方格子)	$a = 4.973 \text{ \AA}$ $c = 6.95 \text{ \AA}$	$a = 4.99 \text{ \AA}$ $c = 6.90 \text{ \AA}$	$a = 4.92 \text{ \AA}$ $c = 6.87 \text{ \AA}$
高温形 cristobalite 型 (立方格子)	$a = 7.11 \sim 7.135 \text{ \AA}$ (200°~1000°C)	$a = 7.16 \text{ \AA}$ (180°C)	$a = 7.16 \text{ \AA}$ (1200°C)

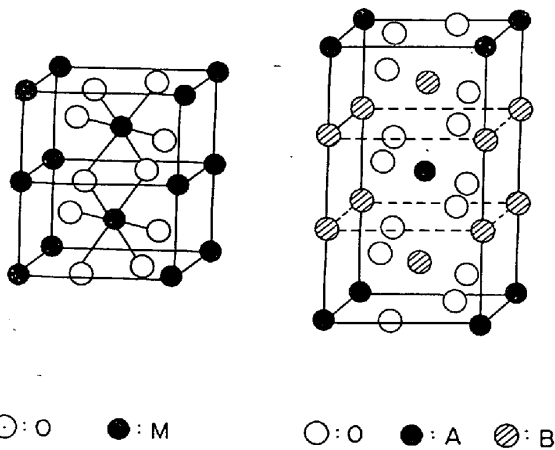


図21 Rutile 型と Trirutile 型構造の比較.

数を示すと表 14 のとおりであり<sup>52)53)54)</sup>, GaPO<sub>4</sub> も同形である<sup>55)\*</sup>.

rutile 型の構造をとる ABO<sub>4</sub> 形酸化物はかなり多く, この種の酸化物においては A と B が rutile の Ti の位置に統計的に無秩序に分布しており, CrNbO<sub>4</sub>, FeNbO<sub>4</sub>, RhNbO<sub>4</sub>, CrTaO<sub>4</sub>, FeTaO<sub>4</sub>, RhTaO<sub>4</sub>, AlSbO<sub>4</sub>, CrsbO<sub>4</sub>, FeSbO<sub>4</sub>, RhSbO<sub>4</sub>, RhVO<sub>4</sub>, GaTaO<sub>4</sub> などがこれに属する.  $c$  軸が rutile の約 3 倍の単位格子で, A, B の位置に規則性のある超格子構造をとるものがあり, trirutile 型酸化物とよばれており, FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, CoTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NiTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, MgTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> などがこれに属する. rutile 型の構造と比較すると図 21 のとおりであり, 組成的には (A +

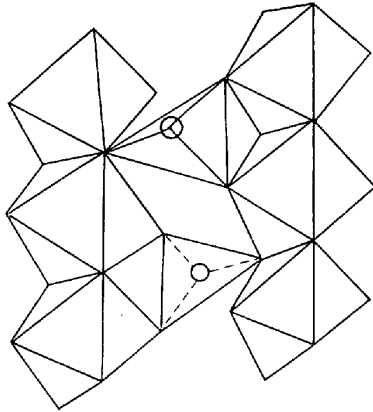
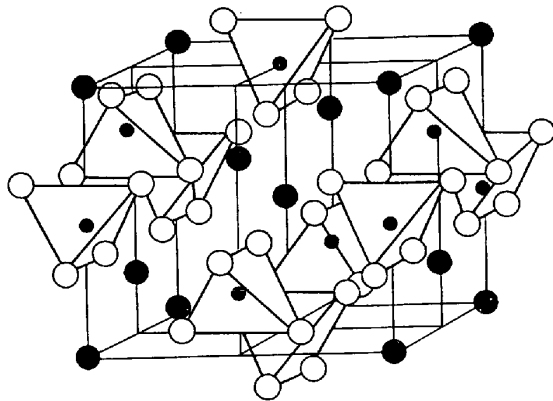
B)O<sub>2</sub> の割合であるが ABO<sub>4</sub> 形酸化物ではない. これは rutile 型のものに比べて Ta が Fe などの 2 倍含まれており, この組成の相違が乱れた格子をとりえない原因になっている. また Fe(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> には trirutile 型構造をとるもののほかに斜方格子 ( $D_{2h}^{14}$ -Pbcn) の columbite がある. この構造は O の六方最密充填からなり, 八面体形の O のすきまの半分を Fe, Nb または Ta が占め, 3 個の O に近接しており, 八面体の 2 稜共有で  $c$  軸方向に zig-zag 状に連なっている\*\*. なお Nb や Ta を含む rutile 型, trirutile 型, columbite 型, pyrochlore 型酸化物\*\*\*あるいは FeTiO<sub>3</sub> 型, CaTiO<sub>3</sub> 型における同形結晶群をみると, Nb<sup>5+</sup> や Ta<sup>5+</sup> は独立した酸素酸イオンを形成せず, 6 配位の酸化物をつくることがわかる.

CaF<sub>2</sub> 型 (高温形 ZrO<sub>2</sub> 型) 構造をとる ABO<sub>4</sub> 形酸化物には CeZrO<sub>4</sub> がある. これは CaF<sub>2</sub> 型格子の Ca の位置に A, B が統計的に無秩序に分布して入り, F の位置に O が入ったものである. Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では O の欠損した位置が規則的に配列しており, 単位格子の  $a$  は CaF<sub>2</sub> 型格子の 2 倍であるといわれている\*\*\*\*.

つぎに参考までに ABO<sub>4</sub> 形の酸化物で酸素酸塩としての性格が比較的強いものを挙げると, CrVO<sub>4</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>, CaWO<sub>4</sub> などがある.

CrVO<sub>4</sub>: 正方格子,  $D_{2h}^{17}$ -Cmcm, Z=4, 図 22 に示したように CrO<sub>6</sub> 八面体が稜を共有して  $c$  軸方向に平行に鎖状に連なり, その間に VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (バナジン酸イオン) 四面体が O 頂点を共有して結合している. Cr<sup>3+</sup> と

\* 正しくは AlPO<sub>4</sub> の cristobalite 型変態は斜方 (C222<sub>1</sub>) の偽正方格子で, GaPO<sub>4</sub> もこれと同形である<sup>56)</sup>.\*\*  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> や高温形 ReO<sub>2</sub> がこれと同形である.\*\*\* pyrochlore, NaCrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F; 立方格子, Fd3m, Z=8, この構造では O の立方充填構造のすきまに金属原子が入っている.\*\*\*\* X線粉末回折では欠損 CaF<sub>2</sub> 型と pyrochlore 型構造 (Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では Cd は 8 個の O に, Nb は 6 個の O に囲まれており, 立方格子である) とを区別することは困難であり, 欠損格子の構造については明確でない.

図22 CrVO<sub>4</sub> の結晶構造 (O の共有状態を示す)

○ : O    ● : Zr    ● : Si

図23 Zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) の結晶構造  
Si-O=1.64Å(4), Zr-O=2.05Å(4), 2.41Å(4)

V<sup>5+</sup> の大きさがかなりことなるので、乱れた格子はつからない。NiCrO<sub>4</sub>, CoCrO<sub>4</sub> などがこれと同形である。

ZrSiO<sub>4</sub>: 正方格子, D<sub>4h</sub><sup>19</sup>-I<sub>41/a</sub>md, Z=4, a=6.604 Å, c=5.979 Å, 図23に示したように正方晶の格子に独立した SiO<sub>4</sub> 四面体群が含まれている。Zr<sup>4+</sup> と Si<sup>4+</sup> の大きさが非常に違うため、それぞれ8配位、4配位をとっており、ScPO<sub>4</sub>, YPO<sub>4</sub>, YAsO<sub>4</sub>, ScVO<sub>4</sub>, YVO<sub>4</sub>, SmVO<sub>4</sub>, CaCrO<sub>4</sub>, TaBO<sub>4</sub> などが同形である。

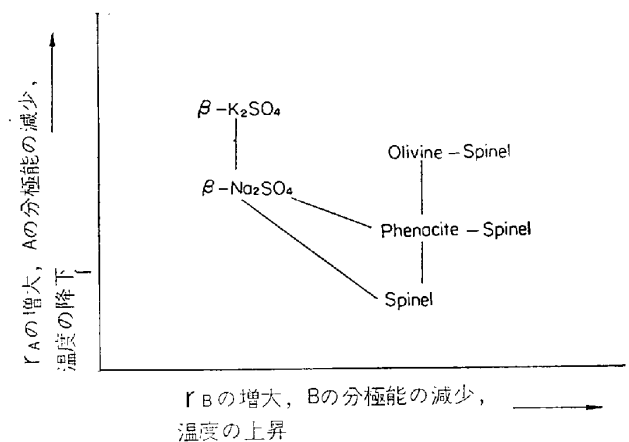
CaWO<sub>4</sub>: 正方格子, C<sub>4h</sub><sup>6</sup>-I<sub>41/a</sub>, Z=4, a=5.242 Å, c=11.372 Å, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 四面体の酸素酸イオンを含み、Caは8個のOに囲まれているが、前記 ZrSiO<sub>4</sub> におけるZrよりもつまり方が密であり、正方ねじれプリズム形の8配位であり、CaMoO<sub>4</sub>, BaWO<sub>4</sub>, BaMoO<sub>4</sub> などがこれと同形である。

CaWO<sub>4</sub> 型と ZrSiO<sub>4</sub> 型構造における違いは充填の差だけであり、実際にも ZrSiO<sub>4</sub> 型の希土類元素のパナジウム酸塩、ヒ酸塩などの高圧変態は CaWO<sub>4</sub> 型構造をとる<sup>57)</sup>。CaWO<sub>4</sub> 型構造で陽イオンが Ca よりも小さくなると、ふたたび複酸化物の性格の方が強くなる。その代表的なもの NiWO<sub>4</sub> である。

NiWO<sub>4</sub>: 単斜格子, C<sub>2h</sub><sup>2</sup>-P2/c, 少しひずんだ六方の密なOの充填からなり、八面体形のすきまに Ni と W が入るが、両者とも八面体の中心から少しずれて位置している。MgWO<sub>4</sub>, MnWO<sub>4</sub>, FeWO<sub>4</sub>, CoWO<sub>4</sub>, NiWO<sub>4</sub>, ZnWO<sub>4</sub>, CdWO<sub>4</sub> などが同形である。上記 CaWO<sub>4</sub> 型構造の酸化物ではモリブデン酸塩はタングステン酸塩と同形であるが、NiWO<sub>4</sub> と NiMoO<sub>4</sub> は同形ではない。NiMoO<sub>4</sub> と CoMoO<sub>4</sub> とは互いに同形であり、NiWO<sub>4</sub> とは違った偽正方の単斜格子である。

2.6.4 A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>形酸化物

A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> 形酸化物の基本となるものはスピネル型の複酸化物であり、GOLDSCHMIDT の移行則に示すように、A の分極能が大きいほど反分極 (contrapolarization) により BO<sub>4</sub> 群の B-O 結合が弱まり、スピネル型になるが、A の分極能が減少するとともに複酸化物から順次酸素酸塩に移行する傾向が強くなる (図24 参照)。

図24 ABO<sub>4</sub> 形酸化物における結晶構造の移行

すなわち MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はスピネル型酸化物であり、Mg がさらに分極能の大きい Ca で置換された CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は斜方格子, D<sub>2h</sub><sup>16</sup>-Pnam, Z=4 であるが、Ca は少しひずんだ三方柱の6頂点と側方の3個の位置にある9配位、Fe はひずんだ八面体の6配位であり、やはり複酸化物である。また β-CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などともこれと同形である。

phenacite Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (三方格子, C<sub>3i</sub><sup>3</sup>-R<sub>3</sub>, Z=6) はしばしば独立した SiO<sub>4</sub> 群をもつ例に挙げられるが、図25に示したように SiO<sub>4</sub> と BeO<sub>4</sub> がOを共有し、Si-O 間距離は 1.60 Å, Be-O 間距離は 1.65 Å であり、とくに SiO<sub>4</sub> 群の存在は認められない。しかしながら同形の Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> では Zn-O 間距離は 1.92 Å になり、独立した SiO<sub>4</sub> 群が認められる。また同形の Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> では W-O, Li-O 間距離はそれぞれ 1.79 Å, 1.96 Å であり W O<sub>4</sub> 群の存在が認められる<sup>58)</sup>。

forsterite Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (斜方格子, D<sub>2h</sub><sup>6</sup>-P<sub>bnm</sub>, Z=4) ではほぼ六方最密充填配列をしたOのすきまに Mg は6個のO, Si は4個のOに囲まれて位置しており (図26参照), 原子間距離の点からは独立した SiO<sub>4</sub> 群を含むが、BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\* が同形であるという点からすれば複酸化物ともみなされる。olivine は Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と \*Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> との混

\* BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のような酸化物で独立したアルミニウム酸イオンをもっているものは非常に少ない。garnet Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 型の Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(AlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> には (AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup> があるが、この AlO<sub>4</sub> 群以外の Al は6配位である。



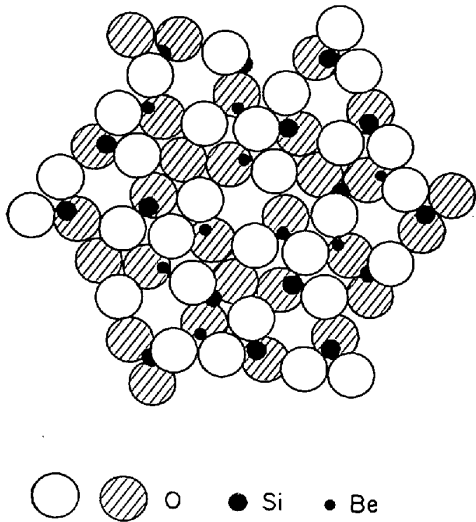


図25 Phenacite ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ) の結晶構造

晶である. fayalite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (斜方格子,  $V_1^6\text{-P}_{bnm}$ ,  $Z=4$ ) の高压変態がスピネル型構造であるという事実は olivine 型の構造が複酸化物と酸素酸塩の境界にあることを示すものである.

そのほか  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  (斜方格子,  $D_{2h}^6\text{-P}_{mcn}$ ,  $Z=4$ ) は  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  (低温形) 型構造をとり, 図 27 に示したように酸素酸塩の結晶格子をもっている.  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  や  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  は  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  型をわずかにひずませた構造をとり, 単斜格子である. 逆スピネル型の  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  や  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , 密な充填構造をもつ  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  などにおいては Ti は 6 配位であるが,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  では 4 配位で  $\text{TiO}_4$  群が認められ, 複酸化物から酸素酸塩への移行現象がみられる. すなわち以上に述べたように, 陽性原子の大きさと数とによつて複酸化物から酸素酸塩への移行ならびに構造の決定されることがわかる.

なお fayalite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , forsterite  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  およびこれらの混晶系である olivine 族の複酸化物は鉄鋼中の介

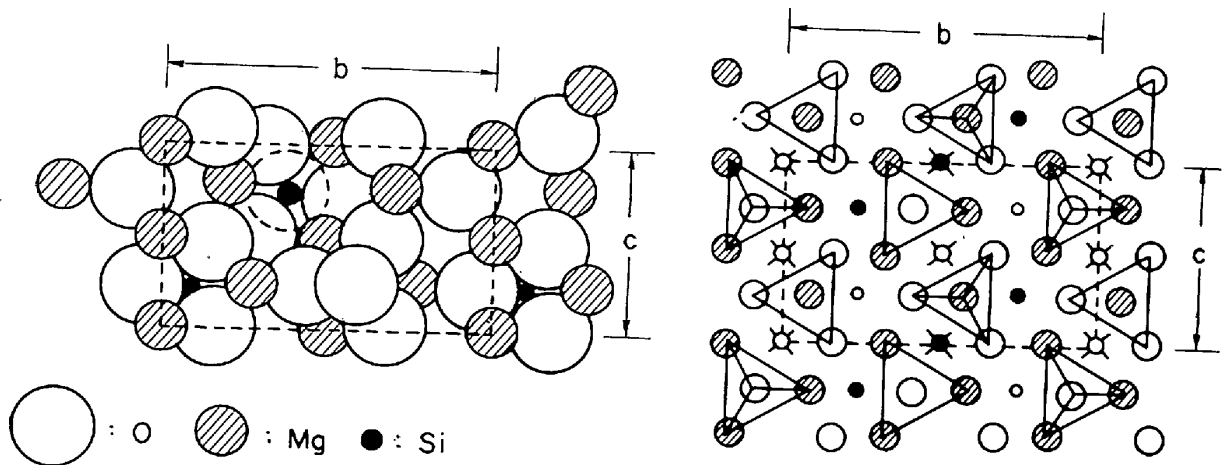


図26 Forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , Magnesium olivine) の結晶構造

(右図において斜線のついた円は  $1/4$ , 白い円は  $3/4$  の高さの O を, 黒い小円は  $1/2$ , 白い小円は O の高さの Mg をあらわし, X は対称の中心を示す)

在物を取扱う上に興味ある成分であり, 結晶学上, 複酸化物に分類されるが, 考え方によつては酸素酸塩にも分類される. そこで介在物の対象としてのこれらの化合物については便宜上, 一括してケイ酸塩の項 (2.7.4項) において述べる.

### 2.7 酸素酸塩

前述のように結晶格子中に独立した酸素酸イオンを含む化合物を酸素酸塩と称している. しかしながら中心となる陽イオンの大きさ, 酸化数などによつては安定な酸素酸イオンとしての原子群が形成されず, 複酸化物と酸素酸塩との中間的移行段階に相当するものも多く, 厳密には定義しえない場合もある. また酸素酸イオンが縮合して多核酸素酸イオンを形成する場合もある.

#### 2.7.1 リン酸塩

##### (a) オルソ・リン酸塩

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  は  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  系におけるもつとも重要な化合物であり, これには単斜格子の高温形 ( $\alpha$ ) 変態と六方格子 (菱面体格子) の低温形 ( $\beta$ ) 変態とがあり,

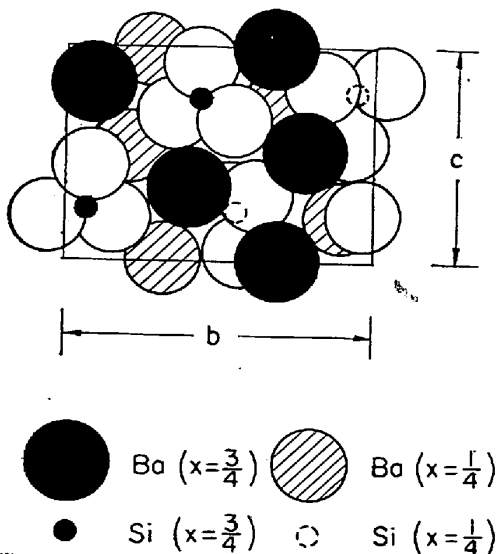


図27  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  の結晶構造

約 1400°C で転移する (表 15 参照)<sup>59</sup>. 他の多くの  $A_3(BO_3)_2$  形の化合物は低温形  $Ca_3(PO_4)_2$  と同形の場合が多い.

表 15.  $Ca_3(PO_4)_2$  の格子定数

低温形, $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$ 六方格子(菱面体格子) $R3c(?)$ , $Z=7$ $a=10.32\text{\AA}$ $c=37.0\text{\AA}$	高温形, $\alpha$ - $Ca_3(PO_4)_2$ 単斜格子 $P2_1/a$ , $Z=8(7.84)$ $a=12.86\text{\AA}$ , $b=9.11\text{\AA}$ $c=15.23\text{\AA}$ , $\beta=125^\circ 20'$
---	---

$A^{3+}PO_4$  形の化合物には前記のように  $BPO_4$ ,  $AlPO_4$ ,  $YPO_4$ ,  $(Y, Ce)PO_4$ ,  $(Ce, Th)PO_4$ ,  $LiMnPO_4$  などがある. しかし  $BPO_4$  および  $AlPO_4$  はリン酸塩とはいいがたく, 複酸化物としての性格が強い. そのほか apatite  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$  や多くのオルソ・リン酸塩鉱物にも独立した  $(PO_4)^{3-}$  が含まれている. apatite は六方格子,  $C_{2h}^2-C6_3/m$  であり, oxy-apatite  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$  もこれと同形である. なおこれらのリン酸塩の格子定数はつぎのとおりである<sup>60</sup>.

oxy-apatite,  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ ,  $a=9.38\text{\AA}$ ,  
 $c=6.93\text{\AA}$ ,  $c/a=0.739$

fluor-apatite,  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ ,  $a=9.37\text{\AA}$ ,  
 $c=6.88\text{\AA}$ ,  $c/a=0.734$

chlor-apatite,  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ ,  $a=9.52\text{\AA}$ ,  
 $c=6.85\text{\AA}$ ,  $c/a=0.719$

#### (b) ピロ・リン酸塩

低温形  $ZrP_2O_7$  ( $T_h^2-Pa3$ ) では  $PO_4$  四面体が 1 個の O 頂点を共有して  $P_2O_7^{4-}$  をつくっており, 構造は原理的には NaCl 型であるが, 対称の関係から P-O-P は直線状に結合し, 両四面体の端の O は共有 O を対称の中心としてトランスの配置関係にある.  $SiP_2O_7$ ,  $TiP_2O_7$ ,  $HfP_2O_7$ ,  $UP_2O_7$  などがこれと同形である.  $Mg_2P_2O_7$  も直線状の P-O-P 結合をもつた  $P_2O_7^{4-}$  を含んでおり, ピロ・ケイ酸塩 thortveitite  $Sc_2Si_2O_7$ ,  $(Sc, Y)_2Si_2O_7$  と同形である. また  $CaO-P_2O_5$  系には高温形 ( $\alpha$ ) および低温形 ( $\beta$ )  $2CaO \cdot P_2O_5$  が知られており, いずれもピロ・リン酸塩であり, 前者は粒状聚片双晶の晶癖を有し, 後者は正方格子である<sup>61</sup>.

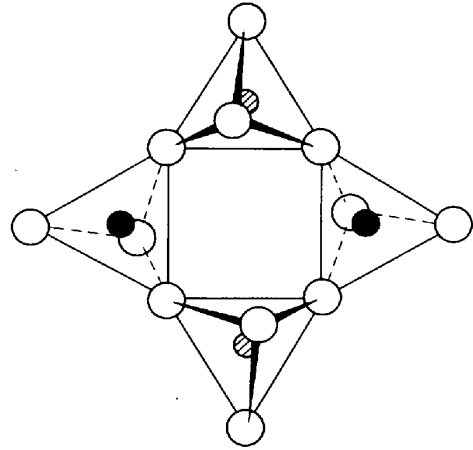
#### (c) メタ・リン酸塩

$Al(PO_3)_3$ , ( $T_d^2-I43d$ ) があり, この結晶中には図 28 に示したような  $P_4O_{12}^{6-}$  の環状イオンが含まれており<sup>62</sup>, したがって  $Al_4(P_4O_{12})_3$  であらわされるべき化合物である.  $PO_4$  四面体中の P-O 間距離は  $1.39 \sim 1.60\text{\AA}$  である.

#### 2.7.2 ホウ酸塩

##### (a) オルソ・ホウ酸塩

独立した三角形の  $BO_3^{3-}$  (図 29-(a) 参照) を含む酸化物には calcite ( $CaCO_3$ ) 型六方格子の  $YBO_3$  および aragonite ( $CaC$

図 28 メタ・リン酸塩中における  $P_4O_{12}^{6-}$  群

$O_3$ ) 型斜方格子の  $LaBO_3$  がある. また kotoite  $Mg_3(BO_3)_2$  は O の六方充填配列からなる斜方格子 ( $D_{2h}^2$ ,  $Z=4$ ,  $a=5.38\text{\AA}$ ,  $b=8.40\text{\AA}$ ,  $c=4.48\text{\AA}$ ) であり, 結晶格子中には  $BO_3$  群がある.  $Ca_3(BO_3)_2$  もこれと同形である.

##### (b) ピロ・ホウ酸塩

図 29-(b) に示したように,  $BO_3$  三角形の 1 個の O を共有してできた 2 核縮合酸イオン  $B_2O_4^{4-}$  を含む酸化物であり, 代表的なものには  $Mg_2B_2O_5$  がある. suanite すなわち低温形の  $Mg_2B_2O_5$  は単斜格子 ( $C_{2h}^2$ ,  $a=12.10\text{\AA}$ ,  $b=3.12\text{\AA}$ ,  $c=9.36\text{\AA}$ ,  $\beta=104^\circ 20'$ ) であり, 高温形  $Mg_2B_2O_5$  は三斜格子 ( $a=3.12\text{\AA}$ ,  $b=5.93\text{\AA}$ ,  $c=9.03\text{\AA}$ ) である.  $Ca_2B_2O_5$  も同形である.

##### (c) メタ・ホウ酸塩

図 29-(c) に示したように,  $BO_3$  三角形は O を共有して鎖状に結合し,  $B:O=1:2$  の  $\{BO_2\}_n$  の 1 次元的な縮合酸イオンをつくる<sup>63</sup>.  $Ca(BO_2)_2$  や  $Mg(BO_2)_2$  には  $(B_2O_4^{4-})$  周期の鎖があり, Ca や Mg は 8 個の O に囲まれている.

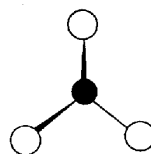
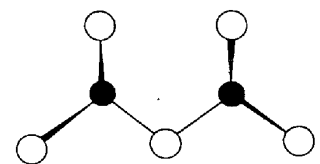
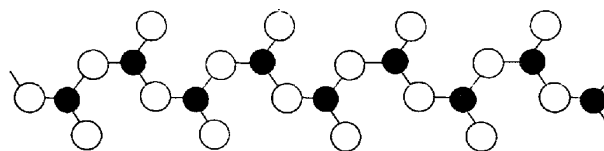
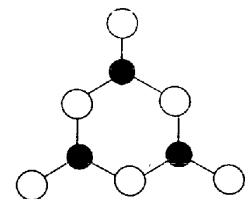
(a) Ortho-borate ion,  $BO_3^{3-}$ (b) Pyro-borate ion,  $B_2O_4^{4-}$ (c) Meta-borate ion,  $(B_2O_3)_n$ (d) Meta-borate ion,  $B_3O_6^{3-}$ 

図 29 オルソ・ホウ酸塩, ピロ・ホウ酸塩およびメタ・ホウ酸塩中におけるイオンの構造

そのほか  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$  や  $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$  のように環状の 3 核縮合酸イオン  $\text{B}_3\text{O}_3^{3-}$  を含むものもある。(図 29-(d) 参照)。

#### (d) 3 次元的構造のホウ酸塩

ホウ酸塩にはケイ酸塩と同様に 3 次元的構造をとるものがある。 $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  すなわち  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  では B の半分が 4 配位で、あとの半分が 3 配位をとり、図 30 に示したように  $\text{BO}_4$  四面体と  $\text{BO}_3$  三角形からなる環状の  $\{\text{B}_4\text{O}_6\}$  が単位となり、これが端の O を共有して 3 次元的構造を形成し、Ca はそのすきまに位置している。

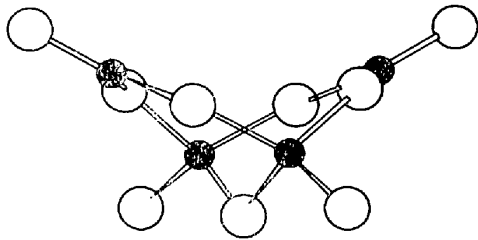


図 30  $\text{BO}_4$  四面体を含むホウ酸イオンの構造,  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  単位

そのほか danburite  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  のようなホウケイ酸塩があり、これには  $\text{BO}_4$  四面体と  $\text{SiO}_4$  四面体の頂点共有が認められる。 $\text{Ca}(\text{BSiO}_4)_2$  であらわされ、(B, Si) : O = 1 : 2 の 3 次元的構造である。

#### 2.7.3 アルミン酸塩および亜鉄酸塩

独立したアルミン酸イオンを含む化合物は非常に少ない。garnet  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  型の  $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$  には  $\text{AlO}_4^{5-}$  があり、この  $\text{AlO}_4$  群のほかの Al は 6 配位である。アルミノ・ケイ酸塩中に認められる 4 配位の Al は Si とほぼ同格であり、同様な結合方式をとり、Si がすべて Al で置換されても silica にみられるような 3 次元的構造を保ち、格子のすきまに陽イオンが入って電気的中性を保っているものもある。 $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ははずんだ tri-dymite 型構造で単斜格子をとり<sup>64)</sup>、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  は 2 倍の大きさをもつた tridymite 型の六方格子をとる<sup>65)</sup>。また亜鉄酸塩としては garnet 型の  $\text{Y}_3\text{Fe}(\text{FeO}_4)_3$  が知られており、結晶格子中に四面体配位をとつた Fe の  $\text{FeO}_4$  群が認められる。

そのほかクロム酸塩、バナジン酸塩、チタン酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩などがあるが、鉄鋼中の介在物に関係のある酸化物は複酸化物あるいはその移行段階に相当するものが多く、典型的な酸素酸塩は非常に少ない。

#### 2.7.4 ケイ酸塩

ケイ酸塩は介在物やスラグを論ずる上にもつとも重要な化合物の一つであり、ケイ酸塩の構造の基礎となるものは  $\text{SiO}_4$  四面体、すなわち四面体の各頂点に O が位置し、その中心に Si がある  $\text{SiO}_4$  群であり、O-O 間の距離は約  $2.6 \text{ \AA}$ 、O-Si 間の距離は約  $1.6 \text{ \AA}$  である。このような  $\text{SiO}_4$  四面体はその頂点の O を共有して互いに結びつくが、隣接した 2 個の四面体はただ 1 個の O を共有するだけであり、稜または面を共有して結合することはできない。したがって  $\text{SiO}_4$  四面体の結びつきのいかんによつていろいろな構造ができ、それに応じてケイ酸塩の性質もかわってくる\*。格子内では Si-O 結合がもつとも強く、しかも O がもつとも大きいので、結晶内における Si と O との結合様式によつて大体構造が決まり、陽イオンの数と位置も決定されてしまう。しかしながら実際には Si の 1 部が他の元素、たとえば Al で置換されたものもあり、このような場合には配位する O の数がかわり、同時に陽イオンの数もかわってくるので、ケイ酸塩の組成はかなり複雑になる。

自然界には 800 種以上のケイ酸塩鉱物が存在し、人工的にも非常に多くのケイ酸塩がつくられているが、介在物やスラグの対象となるケイ酸塩は比較的少ない。W. L. BRAGG<sup>66)</sup> は  $\text{SiO}_4$  群の結合様式によつてケイ酸塩を表 16 に示したように 6 群に分類している。

##### (a) 独立ケイ酸塩

i. 独立した  $\text{SiO}_4$  四面体群をもつたオルソ・ケイ酸塩  
単独の  $\text{SiO}_4^{4-}$  群をもつたケイ酸塩であり、島状ケイ酸塩またはネソ・ケイ酸塩といわれており、図 31-(a) に示したように Si をかこむ 4 個の O は他の Si と結合しておらず、Si : O = 1 : 4 である。したがって各 O には未結合の原子価が残っており、これで陽イオンと結合している。いわゆるオルソ・ケイ酸塩であり、olivine 族、garnet 族などのケイ酸塩がこれに属する代表的なものである。この種のケイ酸塩の 1 例をつぎに示す。

phenacite 族,  $\text{A}_2\text{SiO}_4$ , 菱面体格子(三方),  $\text{C}_{2v}^2-R\bar{3}$ , Z=6

phenacite  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ,  $a=7.68 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=108^\circ 1'$ ; 六方, Z=18,  $a=12.42 \text{ \AA}$ ,  $c=8.24 \text{ \AA}$

willemite  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $a=8.63 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=107^\circ 45'$ ;

六方, Z=18,  $a=13.93 \text{ \AA}$ ,  $c=9.33 \text{ \AA}$

troostite (Zn, Mn) $\text{SiO}_4$ ,

trimerite (CaMn)Be $\text{SiO}_4$ , 六方, Z=18,  $a=16.11 \text{ \AA}$ ,  $c=7.60 \text{ \AA}$

olivine 族,  $\text{A}_2\text{SiO}_4$ , 斜方格子,  $V_1^6-P_{bnm}$ , Z=4

forsterite  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $a=4.76 \text{ \AA}$ ,  $b=10.21 \text{ \AA}$ ,

表 16. ケイ酸塩の分類

SiO <sub>4</sub> 群の結合形式	原子群	ケイ酸塩の名称 <sup>67)68)</sup>	化学組成式
島状構造 (island structure)	SiO <sub>4</sub>	nesosilicate	Am(BO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>
鎖状構造 (chain structure)	SiO <sub>3</sub>	inosilicate	Am(BO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>
層状構造 (sheet structure)	Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	phyllosilicate	Am(B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>
骨組構造 (framework structure)	SiO <sub>2</sub>	tectosilicate	Am(BO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
複合構造 (group structure)	Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	sorosilicate	Am(B <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>n</sub>
環状構造 (ring structure)	Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	cyclosilicate	Am(B <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ) <sub>n</sub>

\* SiO<sub>2</sub> は SiO<sub>4</sub> 四面体が他の 4 個の SiO<sub>4</sub> 四面体と頂点を共有して 3 次元的に結合したものであるから、最高の縮合ケイ酸であるともいえる。

$c=5.99 \text{ \AA}$

olivine  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg/Fe}=6\sim 2$ ,  $\text{Mg/Fe}$  比に応じて ferrohortonolite, hortonolite, hyaloserite, chrysolite などともよばれている\*.

hortonolite  $(\text{Mg, Fe, Mn})_2\text{SiO}_4$

fayalite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $a=4.816 \text{ \AA}$ ,  $b=10.482 \text{ \AA}$ ,  $c=6.095 \text{ \AA}$

knebelite  $(\text{Fe, Mn})_2\text{SiO}_4$

tephroite  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$

glaucochroite  $\text{CaMnSiO}_4$

monticellite  $\text{CaMgSiO}_4$ ,  $a=4.815 \text{ \AA}$ ,  $b=11.08 \text{ \AA}$ ,  $c=6.37 \text{ \AA}$

shannonite  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $a=5.06 \text{ \AA}$ ,  $b=11.28 \text{ \AA}$ ,  $c=6.78 \text{ \AA}^{**}$

merwinite  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ,  $D_{2h}^6\text{-Pbnm}$ ,  $a=5.20 \text{ \AA}$ ,  $b=9.20 \text{ \AA}$ ,  $c=6.78 \text{ \AA}$

garnet 族,  $\text{A}_3^+\text{B}_3^+(\text{SiO}_4)_3$ ,  $\text{A}^{2+}=\text{Ca, Mg, Fe, Mn}$ ,  $\text{B}^{3+}=\text{Al, Fe, Cr}$ , 立方格子,  $\text{O}_h^{10}\text{-Ia3d}$ ,  $Z=8$

almandite 系 (pyralspite)

pyrope  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ,  $a=11.52 \text{ \AA}$

almandite  $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ,  $a=11.51 \text{ \AA}$

spessartite  $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ,  $a=11.60 \text{ \AA}$

andradite 系 (ugrandite)

grossularite  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ,  $a=11.85 \text{ \AA}$

andradite  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ ,  $a=12.04 \text{ \AA}$

uvarovite  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ ,  $a=11.87 \text{ \AA}$

titanium garnet  $\text{Ca}_3(\text{Al, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti})_2$   $[(\text{Si, Ti})\text{O}_4]$

zircon 族  $\text{ASiO}_4$ , 正方格子,  $D_{4h}^{19}\text{-I4}_1\text{/amd}$ ,  $Z=4$

zircon  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $a=6.604 \text{ \AA}$ ,  $c=5.979 \text{ \AA}$

thorite  $\text{ThSiO}_4$ ,  $a=7.12 \text{ \AA}$ ,  $c=6.32 \text{ \AA}^{***}$

uranthorite  $(\text{Th, U})\text{SiO}_4$

そのほか独立した  $\text{SiO}_4$  四面体をもっているが、それ以外に  $\text{Si}^{4+}$  に配位していない 1 個の  $\text{O}^{2-}$  を含むものがある。この種のケイ酸塩では  $\text{Si}:\text{O}=1:5$  かあるいはそれよりも小さい。andalusite, sillimanite, cyanite はいずれも  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  の化学組成をもっているが、1 個の  $\text{O}^{2-}$  は  $\text{Si}^{4+}$  に配位していないので  $\text{OAl}_2\text{SiO}_4$  であらわす。この  $\text{O}^{2-}$  は  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  などの陰イオンと同形置換する。このようなケイ酸塩の 1 例をつぎに示す。

andalusite  $\text{Al}_2\text{OSiO}_4$ , 斜方格子,  $V_h^{12}\text{-Pnnm}$ ,  $Z=4$ ,  $a=7.76 \text{ \AA}$ ,  $b=7.90 \text{ \AA}$ ,  $c=5.56 \text{ \AA}$

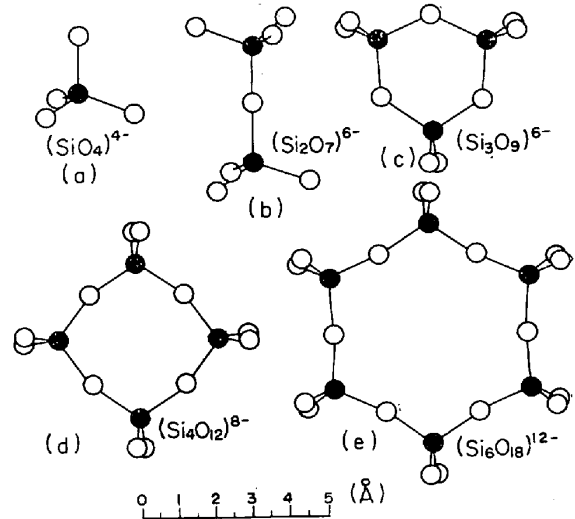


図31 独立ケイ酸塩におけるイオンの構造。

sillimanite  $\text{Al}_2\text{OSiO}_4$ , 斜方格子,  $V_h^{16}\text{-Pbnm}$ ,  $Z=4$ ,  $a=7.43 \text{ \AA}$ ,  $b=7.58 \text{ \AA}$ ,  $c=5.74 \text{ \AA}$

cyanite (kyanite)  $\text{Al}_2\text{OSiO}_4$ , 三斜格子,  $C_1^1\text{-P}\bar{1}$ ,  $Z=4$ ,  $a=7.09 \text{ \AA}$ ,  $b=7.72 \text{ \AA}$ ,  $c=5.56 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ 05' 5''$ ,  $\beta=101^\circ 02'$ ,  $\gamma=105^\circ 44' 5''$

mullite  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , 斜方格子,  $\text{Pbam}$ ,  $Z=1$ ,  $a=7.49 \text{ \AA}$ ,  $b=7.63 \text{ \AA}$ ,  $c=2.87 \text{ \AA}^{****}$

titanite  $\text{CaTiOSiO}_4$ , 単斜格子,  $C_2^2\text{-C2/c}$ ,  $Z=4$ ,  $a=6.55 \text{ \AA}$ ,  $b=8.70 \text{ \AA}$ ,  $c=7.43 \text{ \AA}$ ,  $\beta=60^\circ 17'$

topaz  $\text{Al}_2\text{F}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{F, OH})_2\text{SiO}_2$ , 斜方格子,  $\text{Pbnm}$ ,  $a=4.64 \text{ \AA}$ ,  $b=8.78 \text{ \AA}$ ,  $c=8.37 \text{ \AA}$

ii. 独立した複合  $\text{SiO}_4$  四面体群をもつたケイ酸塩

この種のケイ酸塩には、図 31 に示したように 2 個の  $\text{SiO}_4$  四面体が 1 個の  $\text{O}$  を共有してできた  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  群をもつたケイ酸塩と、3 個、4 個あるいは 6 個の  $\text{SiO}_4$  四面体が同様に結合してできた環状の  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$  群をもつたケイ酸塩とがある。前者はいわゆるピロ・ケイ酸塩であり、一般にソロ・ケイ酸塩といわれており、後者のケイ酸塩は  $\text{Si}:\text{O}$  比がメタ・ケイ酸塩のそれに一致しており、環状ケイ酸塩とよばれている。この種のケイ酸塩には  $\text{Y}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$  などのようにイオン半径の大きい陽性元素のケイ酸塩が多く、また比重の大きいものが多い。

ソロ・ケイ酸塩：独立した複四面体  $\text{Si}_2\text{O}_7$  群をもつたケイ酸塩\*\*\*\*

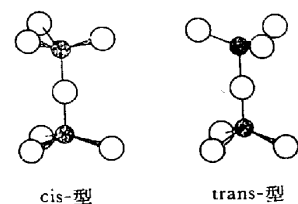
\* 一般には黄緑色のものを olivine, 濃緑色のものを peridot, 淡黄色の宝石用のものを chrysolite とよんでいる。

\*\*  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ; glaserite, 三方格子,  $C_3^2\text{-m}$ ,  $Z=2$ ,  $a=5.45 \text{ \AA}$ ,  $c=7.18 \text{ \AA}$ , 高温安定形 ( $>1456^\circ\text{C}$ ),  $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ; bredigite, 斜方格子,  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  型,  $Z=4$ ,  $a=5.30 \text{ \AA}$ ,  $b=9.55 \text{ \AA}$ ,  $c=6.78 \text{ \AA}$ , 中間安定形 ( $850^\circ\sim 1456^\circ\text{C}$ )<sup>69)</sup>,  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ; larnite, 単斜格子,  $\text{P2}_1/\text{n}$ ,  $Z=4$ ,  $a=5.48 \text{ \AA}$ ,  $b=6.76 \text{ \AA}$ ,  $c=9.28 \text{ \AA}$ ,  $\beta=94^\circ 33'$ , 低温準安定形 ( $<650^\circ\text{C}$ )<sup>70)</sup>,  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ; shannonite, 斜方格子,  $\text{Pbnm}$ ,  $Z=4$ ,  $a=5.06 \text{ \AA}$ ,  $b=11.28 \text{ \AA}$ ,  $c=6.78 \text{ \AA}$ , 低温安定形 ( $\sim 850^\circ\text{C}$ )<sup>71), 72)</sup>

\*\*\* thorite の高温安定形に hortonolite  $\text{ThSiO}_4$ , 単斜格子,  $\text{P2}_1/\text{n}$ ,  $Z=4$ ,  $a=6.80 \text{ \AA}$ ,  $b=6.96 \text{ \AA}$ ,  $c=6.54 \text{ \AA}$ ,  $\beta=104^\circ 55'$  がある。monazite ( $\text{Ce, La, Th}$ )  $\text{PO}_4$  と同形である。A. PABST: Amer. Min., 36 (1950), P. 60 参照

\*\*\*\* mullite は sillimanite とほとんど同じ構造であり、単位格子の大きさもほぼ等しい。単位格子中の成分を比較すると sillimanite は  $\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{20}$  であり、mullite は  $\text{Al}_8(\text{AlSi}_3)\text{O}_{19}^{1/2}$  である。

\*\*\*\*\* 結晶内において原子は固定されているので、頂点の共有だけでも cis 型, trans 型の両空間配置を生ずる。たとえば hemimorphite  $(\text{OH})_2\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$  には cis 型の  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  群があり, thortveitite  $(\text{Sc, Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  には trans 型の  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  群がある。cis 型および trans 型における  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  群の原子配列は図のとおりである。



melilite 族, 正方格子,  $V_D^3-P\bar{4}2/m$ ,  $Z=2$

melilite  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot MgO \cdot 3SiO_2$ ,  $Ca_4AlMg$

$(AlSiO_7)Si_2O_7$ ,  $a=7.754 \text{ \AA}$ ,  $c=5.044 \text{ \AA}$ ,

gehlenite と akermanite との混晶系

gehlenite  $Ca_2Al(AlSiO_7)$ ,  $a=7.690 \text{ \AA}$ ,  $c=5.0675 \text{ \AA}$

akermanite  $Ca_2MgSi_2O_7$ ,  $a=7.846 \text{ \AA}$ ,  $c=5.020 \text{ \AA}$

thalenite 族, 単斜格子,  $C2/m$ ,  $Z=2$

thalenite  $Y_2Si_2O_7$

thortvetite  $(Sc, Y)_2Si_2O_7$ ,  $a=6.56 \text{ \AA}$ ,  $b=8.58 \text{ \AA}$ ,

$c=4.74 \text{ \AA}$ ,  $\beta=103^\circ 8'$

cerite  $(Ce, Y, Pr, Nd)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$

rowlandite  $(Y, Ce, La)_4Fe^{2+}(Si_2O_7)_2F_2$

そのほか barysilite 族, hemimorphite (calamine) 族  
ケイ酸塩がこれに属する。

環状ケイ酸塩

独立した 3 連環状四面体  $Si_3O_9^{6-}$  群をもつたケイ酸塩

benitoite  $BaTiSi_3O_9$ , 三方格子,  $C\bar{6}c$ ,  $Z=2$

$a=6.60 \text{ kX}$ ,  $c=9.71 \text{ kX}^*$

rhodonite 族, 三斜格子

rhodonite  $Mn_3Si_3O_9$ ,  $(Mn, Ca)_3Si_3O_9$ ,  $a=7.70 \text{ \AA}$ ,

$b=12.45 \text{ \AA}$ ,  $c=6.74 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=85^\circ 10'$ ,  $\beta=94^\circ 4'$

$\gamma=111^\circ 29'$

fowlerite  $(Mn, Ca, Zn)_3Si_3O_9$

iron-rhodonite  $(Mn, Ca, Fe)_3Si_3O_9$

pyroxmangite  $(Mn, Fe)_3Si_3O_9$

sobralite  $(Mn, Ca, Mg, Fe)_3Si_3O_9$

wollastonite 族, 三斜格子,  $C_1^1-P\bar{1}$ ,  $Z=6$

wollastonite  $Ca_3Si_3O_9$ ,  $a=7.88 \text{ \AA}$ ,  $b=7.27 \text{ \AA}$ ,

$c=7.03 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=95^\circ 16'$ ,  $\gamma=103^\circ 25'$ \*\*

bustamite  $(Ca, Mn, Fe)_3Si_3O_9$

pektolite  $Ca_2NaHSi_3O_9$ ,  $a=7.91 \text{ \AA}$ ,  $b=7.08 \text{ \AA}$ ,

$c=7.05 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=95^\circ 10'$ ,  $\gamma=103^\circ 00'$

そのほか catapleite 族のケイ酸塩がこれに属する。

独立した 4 連環状四面体  $Si_4O_{12}^{8-}$  群をもつたケイ酸塩

neptunite  $(Na, K)_2(Fe^{2+}, Mn^{2+})TiSi_4O_{12}$ , 単斜格

子,  $a=16.54 \text{ \AA}$ ,  $b=12.64 \text{ \AA}$ ,  $c=10.04 \text{ \AA}$ ,

$\beta=115^\circ 38'$

axinite  $(Fe, Mn)Ca_2Al_2BO_3Si_4O_{12}OH$  三斜格子,

$P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $a=7.15 \text{ \AA}$ ,  $b=9.16 \text{ \AA}$ ,  $c=8.96 \text{ \AA}$ ,

$\alpha=88^\circ 4'$ ,  $\beta=81^\circ 36'$ ,  $\gamma=77^\circ 42'$

独立した 6 連環状四面体  $Si_6O_{18}^{12-}$  群をもつたケイ酸塩

beryl  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ , 六方格子,  $C6/mcc$ ,  $Z=2$ ,

$a=9.21 \text{ kX}$ ,  $c=9.17 \text{ kX}$

cordierite  $Al_3Mg_2(AlSi_5)O_{18}$ , 斜方格子(偽六方),

$Cccm$ ,  $Z=4$ ,  $a=17.1 \text{ \AA}$ ,  $b=9.7 \text{ \AA}$ ,  $c=9.3 \text{ \AA}$

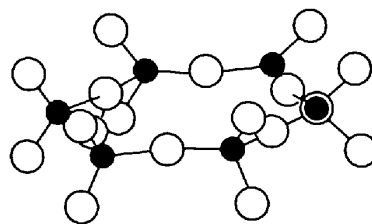
tourmaline  $XY_3Z_6(OH, F)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}$ , 三方格

子,  $R3m$ ,  $Z=3$  ( $X=Na, Ca$ ,  $Y=Li, Mg$ ,

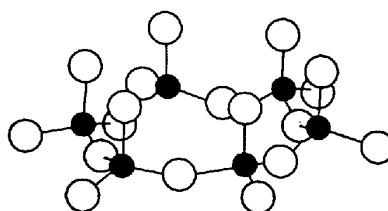
$Fe^{2+}, Mn, Al$ ,  $Z=Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn, Al$ )

beryl 中にある  $Si_6O_{18}^{12-}$  は図 32 (a) に示したよ

うに上下対称面をもっており, cordierite 中にも Si  
の 1 部が Al で置換された同構造のイオンがある。



(a)



(b)

図 32 6 連環状四面体  $Si_6O_{18}^{12-}$  群における空間配置

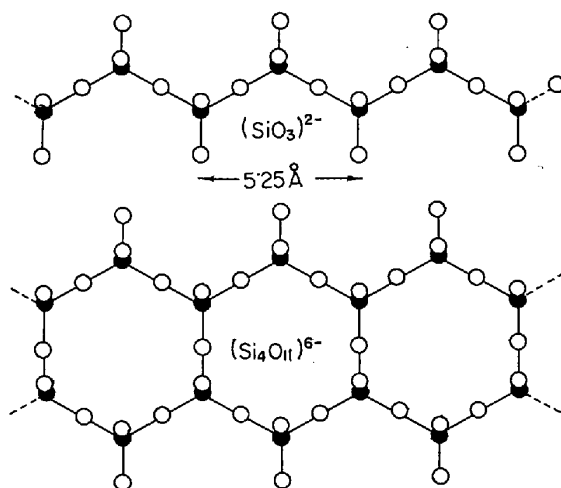


図 33 鎖状ケイ酸塩の構造

tourmaline 中には図 32 (b) に示したように上  
下の対称面のないもの, すなわち極性をおびた  
 $Si_6O_{18}^{12-}$  群がある. 結晶の晶族も beryl は  $D_{6h}$  で  
あり, tourmaline が  $C_{3v}$  であるのもこれらの環状  
 $Si_6O_{18}^{12-}$  群の存在にもとずいている。

(b) 鎖状, 層状, 骨格構造をもつた複雑なケイ酸塩  
i.  $SiO_4$  四面体が鎖状結合した構造のケイ酸塩

$SiO_4$  四面体が図 33 に示したように鎖状に連なつた  
ケイ酸塩格子をとり, 一般に鎖状ケイ酸塩またはイノ  
ケイ酸塩とよばれており, 単鎖構造と複鎖構造のもの  
がある. これに属するケイ酸塩は種類が非常に多く, Si の  
1 部が Al で置換される結果, 組成も著しく変化するが  
構造的にはメタ・ケイ酸塩からなつている. 構造からも  
わかるように, しばしば特長のあるセンイ状を呈す。

\* catapleite  $Na_2Zr(Si_3O_9) \cdot 2H_2O$  (単斜格子, 偽六方) も  $Si_3O_9$  環状群をもち, benitoite と同様な構造である<sup>73)</sup>. tourmaline も 3 連環状群を  
もつケイ酸塩に分類されているが, これは 6 連環状群をもつケイ酸塩である。

\*\* wollastonite  $Ca_3Si_3O_9$  は典型的なメタ・ケイ酸塩であり, 従来は pyroxene 族に分類されていたが環状構造をもつことが明らかにされた. した  
がって鎖状構造を示す pyroxene 族の  $MgSiO_3$ ,  $MnSiO_3$  などと連続固溶体を形成しない理由も理解される。

単鎖状構造のケイ酸塩:  $\text{SiO}_4$  四面体の 2 個の頂点を共有してできた 1 次元的鎖状構造をもつたケイ酸塩であり, 構造中には  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  鎖がある<sup>74)75)\*</sup>.

#### pyroxene 族

enstatite 系  $\text{XYSi}_2\text{O}_6$ , 斜方格子,  $V_h^{15}$ -Pbca,  $Z=16$

enstatite  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $a=18.20\text{Å}$ ,  $b=8.87\text{Å}$ ,

$c=5.20\text{Å}$

hypersthene  $(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{FeO}:13\sim 22\%$ ,

$a=18.20\text{kX}$ ,  $b=8.86\text{kX}$ ,  $c=5.20\text{kX}$

bronzite  $(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{FeO}:5\sim 13\%$ ,

$a=18.23\text{kX}$ ,  $b=8.84\text{kX}$ ,  $c=5.20\text{kX}$

orthoferrosilite  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$

clinoenstatite 系  $\text{XYSi}_2\text{O}_6$ , 単斜格子,  $C_2^2h$ -C2/c,  $Z=4$

clinoenstatite  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$

clinohypersthene  $(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , clinoenstatite と

clinoferrosilite との同形混晶体

clinoferrosilite  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$

pigeonite  $(\text{Mg, Fe, Ca})_2\text{Si}_2\text{O}_6$

diopside 系  $\text{XYSi}_2\text{O}_6$ , 単斜格子,  $C_2^2h$ -C2/c,  $Z=4$

diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ,  $a=9.71\text{Å}$ ,  $b=8.89\text{Å}$ ,  $c=$

$5.24\text{Å}$ ,  $\beta=74^\circ 10'$

hedenbergite  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$

augite  $(\text{Ca, Mg})(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Al, Si})_2\text{O}_6$

schefferite  $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})\text{Si}_2\text{O}_6$

(zinc-schefferite  $\text{Ca}(\text{Mg, Mn, Zn})\text{Si}_2\text{O}_6$ )

そのほかに acmite-jadeite 系があり, acmite  $\text{Fe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$  ( $a=9.71\text{Å}$ ,  $b=8.89\text{Å}$ ,  $c=5.24\text{Å}$ ,  $\beta=74^\circ 10'$ ), jadeite  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , aegrite  $(\text{Ca, Na})(\text{Mg, Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$ , spodumene  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  ( $a=9.50\text{kX}$ ,  $b=8.30\text{kX}$ ,  $c=5.24\text{kX}$ ,  $\beta=69^\circ 40'$ )\*\* など

これに属し, いずれも単斜格子である.

複鎖状構造のケイ酸塩:  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  鎖が二組集まって  $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$  の 2 重鎖形構造をとつたもので, 2 頂点共有と 3 頂点共有の両種の四面体からなる. amphibole 族ケイ酸塩中に認められる構造であり, 2 次元的層状構造への移行過程とみられる.

#### amphibole 族

anthophyllite 系  $(\text{X, Y})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , 斜方格子,

Pnma,  $Z=4$

anthophyllite  $(\text{Mg, Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

gedrite  $(\text{Mg, Fe, Al})_7(\text{Al, Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

cummingtonite 系  $(\text{X, Y})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , 単斜格子

C2/m,  $Z=2$

cummingtonite  $(\text{Mg, Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

grünerite  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

kupferrite  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

tremolite-actinolite 系  $\text{X}_2\text{Y}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , 単斜格子,  $C_2^2h$ -C2/m,  $Z=2$

tremolite  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ,  $a=9.78\text{Å}$ ,

$b=17.8\text{Å}$ ,  $c=5.26\text{Å}$ ,  $\beta=73^\circ 58'$

actinolite  $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ,  $a=9.71\text{Å}$ ,  $b=8.89\text{Å}$ ,  $c=5.24\text{Å}$ ,  $\beta=74^\circ 10'$

そのほか common hornblende 系, oxyhornblende 系があり, 後者には ferritremolite  $\text{Ca}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$ , ferritschermakite  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Al, Fe}^{3+})_4\text{O}_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}$  などがある. これらはいずれも単斜格子をとる. amphibole 族のうち, 単斜格子のものを総称して hornblende という.

tremolite, actinolite, anthophyllite, soda-hornblende などのセニ状のものを石綿 (asbestos) という. また温石綿 (chrysotile)  $\text{Mg}_6(\text{OH})_6\text{Si}_4\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$  は hornblende と同様な複鎖状構造をもつといわれている.

ii.  $\text{SiO}_4$  四面体が 2 次元的に層状に結合した構造のケイ酸塩

この種のケイ酸塩では,  $\text{SiO}_4$  四面体がそれぞれ 3 個の O を共有して 2 次元的な層状構造をつくっており, 一般に層状またはフィロ・ケイ酸塩とよばれている. 各四面体は 3 個の O を共有しており, 1 個の O がいわゆる遊離原子価をもっているだけであり, したがって構造単位を便宜的に  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$  であらわすことができる. この構造は図 34 に示したように六角対称の配列であり, mica, chlorite, talc, kaolinite などのケイ酸塩がこの構造をもっている. 各層は累層間に位置する陽イオンによつて結ばれており, したがってこれらのケイ酸塩では層状に剝離する劈開面がよく発達している. 前記複鎖状イノ・ケイ酸塩の  $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$  のセニ状構造が側方にひろがると 2 次元の  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$  層状構造になる. 1 枚の  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$  からなる構造のケイ酸塩には petalite  $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$  がある. mica 族たとえば muscovite  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , phlogopite  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$  などでは  $(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}$  の 2 枚の層の間に  $\text{Al}^{3+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  が 6 個の O に配位して図 35 に示したような層状構造をとっており, これが単位になつている. muscovite 中の Al には Si と置換した 4 配位のものと同陽イオンとしてはたらく 6 配位のものがある. chloritoid (Fe,

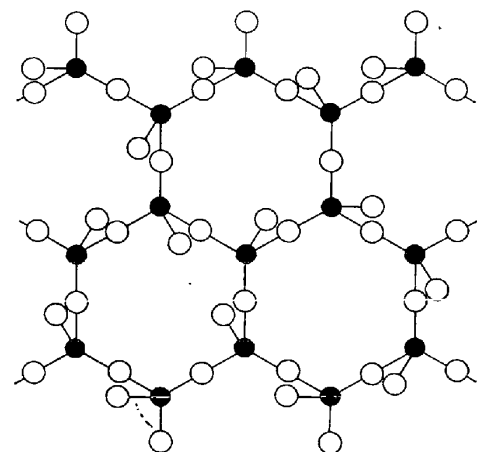


図34 層状ケイ酸塩の構造

\* 鎖状メタ・ケイ酸塩の  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  鎖における四面体間のねじれ方, 連なり方は陽イオンの大きさと数によつてある程度変るため, 必ずしも augite におけると同じ構造の鎖ばかりではない. augite 中の鎖は  $\text{SiO}_4$  四面体が 2 個週期で 1 次元的にのびている. したがってこのような構造単位を考えると augite の鎖を  $(\text{Si}_2\text{O}_6^{4-})_n$  であらわすことができる. なお rhodonite  $(\text{Mn, Fe, Ca})\text{SiO}_3$  では 5 個週期であるともいわれているので<sup>74)</sup>, そうだとすると  $(\text{Si}_5\text{O}_{15})_n$  であらわしてもよい. しかしながら rhodonite には 3 連環状群の存在がかなり予想されるので pyroxene 族には分類しがたい.

\*\* spodumene には  $\alpha$ ,  $\beta$  の多形があり,  $\beta$  型は鎖状構造ではなく, テクト・ケイ酸塩であるといわれている<sup>75)</sup>.

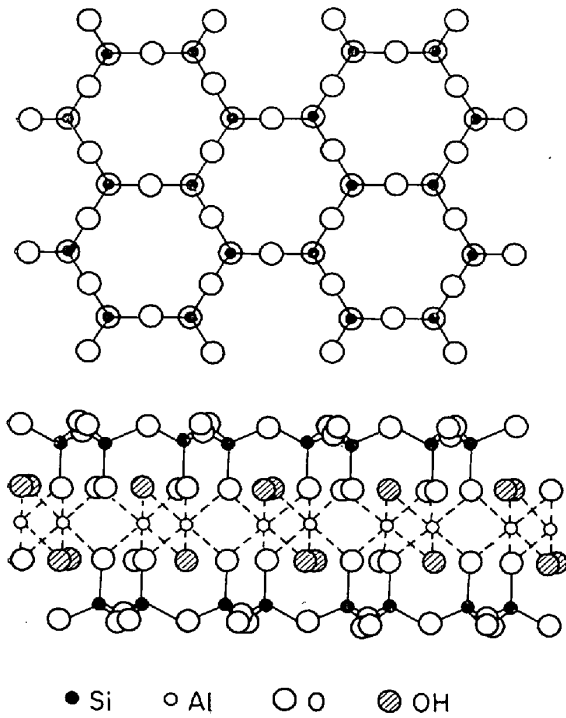


図35 Muscovite  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  における層状ケイ酸塩の構造。

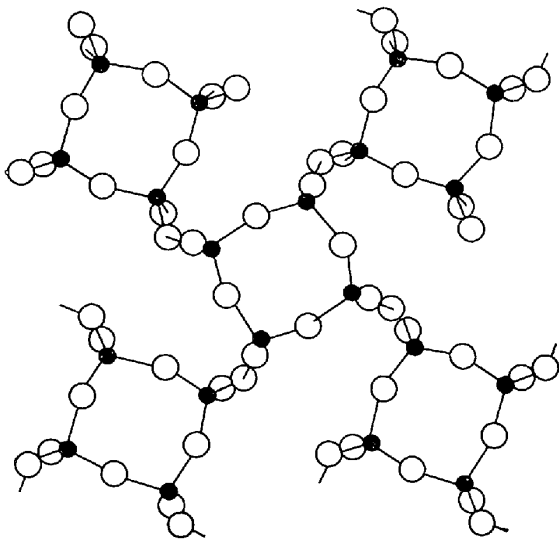


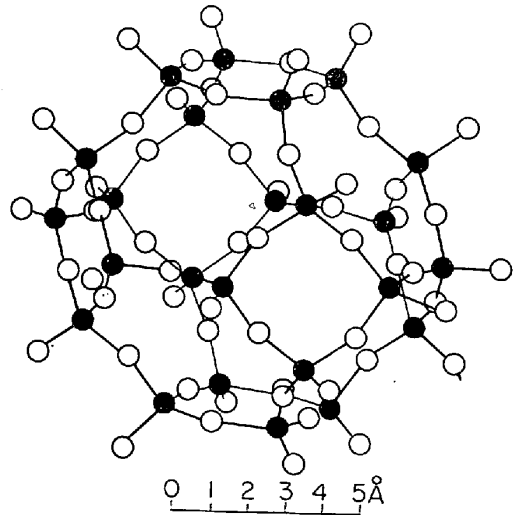
図36 Apophyllite  $KCa_4F(Si_4O_{10})_2 \cdot 8H_2O$  中における  $Si_4O_{12}$  群の構造。

$Mg_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_4$ , clintonite  $(Ca, Mg)_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$ , thuringite  $(Fe, Mg)_3(Al_2Si_2O_{10})(OH)_3$  あるいは talc  $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$  には同様な形式の  $(Al, Si)_4O_{10}$  層または  $Si_4O_{10}$  層がある。

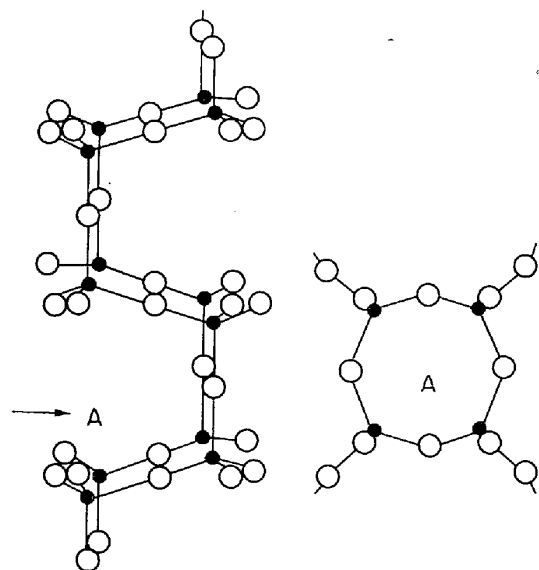
$(Si_2O_5^{2-})_n$  であらわされる組成の層は必ずしも常に六角形の網目の層をとるとは限らない。apophyllite  $KCa_4F(Si_4O_{10})_2 \cdot 8H_2O$  は  $Si : O = 2 : 5$  であるが、図 36 に示したように  $Si_4O_{12}$  の環状群の 4 個の O が共有されて 2 次元的な層状構造をとる。これも 1 種の層状格子であり、顕著な劈開性がある。

iii.  $SiO_4$  四面体が 3 次的に結合した骨組構造のケイ酸塩

一般にこの種の構造をもつケイ酸塩を 3 次元骨組状ケイ酸塩またはテクト・ケイ酸塩とよばれており、silica はいずれの変態も  $SiO_4$  四面体の 4 個の O 頂点を共有してできた 3 次的構造をとっている。この場合、全体としての電気的中性を保つようにすれば、Si とほぼ同じ大きさの原子または陽イオンとを置換しても同形は保持される。前述のように  $BPO_4$  が cristobalite 型構造、 $AlPO_4$  が quartz, tridymite および cristobalite 型構造をとるのはその 1 例である。ところが Si の 1 部が  $Si^{4+}$  よりも酸化数の低い陽イオンたとえば  $Al^{3+}$  で置換されるような場合には、電気的中性を維持するために酸化数の低いほかの陽イオンが構造に入りうる。もちろんこのような場合には silica の構造は保持しえないが、 $(Si, Al)_2O_2$  の新しい別の 3 次的骨組構造を取り、そのすきま



(a) Ultramarine の結晶構造



(b) Feldspar 族ケイ酸塩中における  $(Si, Al)_4O_3$  構造

図37 3 次的骨組構造のケイ酸塩の構造。

に  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  などの陽イオンが入る. feldspar 族, zeolite 族, scapolite 族のケイ酸塩はこのような 3 次元的骨格構造をもっている. 参考までに zeolite 族の ultramarine  $(Na, Ca)_8(Al_6Si_6O_{24})(SO_4, S, Cl)_2$  の骨格構造を図 37-(a) に示す.

鉄鋼中の介在物として興味ある テクト・ケイ酸塩は feldspar 族の anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  であり, これは三斜格子,  $C_1^1-C_1^1$ ,  $Z=4$  をとり,  $a=8.21 \text{ \AA}$ ,  $b=12.95 \text{ \AA}$ ,  $c=14.16 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=93^\circ 13'$ ,  $\beta=115^\circ 56'$ ,  $\gamma=91^\circ 12'$  であり, Mn-anorthite  $MnAl_2Si_2O_8$  もこれと同形である. なお  $CaAl_2Si_2O_8$  には六方型 anorthite (六方格子,  $D_{3h}^2-C6/mmm$ ,  $Z=1$ ,  $a=5.110 \text{ \AA}$ ,  $c=2 \times 7.367 \text{ \AA}$ ) と斜方型 anorthite (斜方格子,  $D_{2h}^2-P2_12_12_1$ ,  $Z=2$ ,  $a=8.224 \text{ \AA}$ ,  $b=8.606 \text{ \AA}$ ,  $c=4.838 \text{ \AA}$ ) がある\*. これらの feldspar 族ケイ酸塩中における  $(Si, Al)_4O_8$  の 3 次元的骨格構造の 1 例を示すと図 37-(b) のとおりであり, 大きなすまみに  $Ca^{2+}$  や  $Mn^{2+}$  が入って構造が安定化されている.

### (c) 鉄鋼中のケイ酸塩系介在物

fayalite  $Fe_2SiO_4$ ,  $2FeO \cdot SiO_2$  (斜方格子,  $V_1^6-Pbnm$ ,  $Z=4$ ): 一般に鉄鋼中に認められる fayalite は FeO 成分の 1 部が MnO でおきかわつた  $(Fe, Mn)_2SiO_4$  であり, リムド鋼中にはまれに黄褐色~暗灰色の  $Fe_2SiO_4$  が認められる. また FeO 成分は MgO で全率置換され, 種々の Fe/Mg 比をもつた olivine  $(Fe, Mg)_2SiO_4$  および forsterite  $Mg_2SiO_4$  を生じ, CaO と置換して  $(Fe, Ca)_2SiO_4 \sim FeCaSiO_4$  を生成する. これらの化合物はいずれも  $Fe_2SiO_4$  と同形であり, スラグ中あるいはスラグ系介在物中に認められる. 光学顕微鏡下では特長のあつたバンド状組織を呈し, 見かけ上 tephroite  $Mn_2SiO_4$  と非常によく似ている.

tephroite  $Mn_2SiO_4$ ,  $2MnO \cdot SiO_2$  (斜方格子,  $V_1^6-Pbnm$ ,  $Z=4$ ):  $Mn_2SiO_4$  組成の tephroite はほとんど認められず, 大抵の場合, 灰色, 灰褐色または灰緑色をおびた  $(Mn, Fe)_2SiO_4$  組成の化合物であり, fayalite と同形であり析出状態もよく似ている. tephroite 中の MnO 成分は FeO によつてほとんど完全に置換されるが, FeO の少ない範囲にいわゆる "immiscibility gap" がある<sup>76)</sup>. この範囲にみられる混合物相は, ときには knebelite と称せられることもある. また tephroite 中の MnO 成分は MgO で全率置換されて  $(Mn, Mg)_2SiO_4 \sim Mg_2SiO_4$  を生じ, CaO では約 50% 程度まで置換されて  $(Mn, Ca)_2SiO_4 \sim MnCaSiO_4$  を生成し,  $Al_2O_3$  は tephroite 中に約 15% 程度まで固溶するといわれている. これらの化合物はスラグやスラグ系介在物中に認められる. しばしば spessartite  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$  と同様な形態で析出するので, 外観や微小硬度の測定だけで両者を判定することは困難である.

spessartite  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ ,  $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  (立方格子,  $O_h^{10}-Ia3d$ ,  $Z=8$ ): MnO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  系において約  $1200^\circ C$  以下で析出するケイ酸塩 (mp:  $1195^\circ C$ ) であり, 鋼材の熱間加工あるいは熱処理過程に析出しやすく, 羽毛状または樹枝状晶を呈する傾向がある. 一

般に mullite  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  や  $\alpha-Al_2O_3$  と共存している場合が多く, また spessartite 中には微量の FeO, MgO または CaO 成分を固溶している場合が多い. spessartite 中の MnO 成分を FeO で置換したものが almandite  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$  であり, CaO で置換したものが grossularite  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$  であり, MgO でおきかえたものが pyrope  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$  であり, これらの化合物の相互間にはかなり広い固溶範囲がある. しかしながら内生的なケイ酸塩系介在物中にみられる相は spessartite であり, almandite 相はほとんど認められない<sup>77)</sup>. スラグ中あるいはスラグ系介在物中にも存在しており, また鋼材における砂かみ, 砂きず中にもしばしば認められ, galaxite  $MnAl_2O_4$  と誤認されやすいが, spessartite はフッ酸で容易に分解されるので区別できる.

mullite  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (斜方格子, Pbam,  $z=1$ ):

$Al_2O_3$ - $SiO_2$  系において常温下で存在する唯一の安定相であり, 26~30% の  $SiO_2$  を含んでいる. 一般に鋼中においては灰白色~灰色の斜方晶または菱面体晶として析出しており, そのなかにはしばしばガラス状の  $SiO_2$  を伴っている. mullite は 1 次生成物ではなく,  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  系あるいは MnO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  系マトリックス中から鋼材の熱間加工または熱処理過程に析出したものであり, spessartite  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$  や  $SiO_2$  を伴う場合が多い. 鋼の成分組成によつては少量の  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  などが mullite 中に固溶している. 通常, 介在物中には  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  組成のケイ酸塩すなわち cyanite, andalusite, sillimanite などの相はほとんど認められず, また生成されても mullite と  $SiO_2$  とに分解する<sup>78)</sup>. なお電子線を照射すると mullite は青白色の蛍光を発する.

rhodonite  $Mn_3Si_3O_9$ ,  $MnO \cdot SiO_2$  (三斜格子): C 鋼中に普通にみられるケイ酸塩であり, 単一相として析出している場合にはしばしばガラス状を呈し, 鋼塊中では球状, 圧延材では加工方向に変形しているため  $SiO_2$  とまちがいがやすい.  $SiO_2$  量が多い場合には rhodonite 中に cristobalite が析出する. また複合相の介在物では, そのマトリックス中に幅のひろいレース状の rhodonite が析出し, 介在物の周辺に MnS,  $(Mn, Fe)S$  が析出している場合もあり, ときには粒界に MnS を伴つた緻密な rhodonite の結晶粒が集まつてマトリックスを形成し, そのなかに cristobalite または tridymite が析出している場合もある. 介在物中には MnO 成分の 1 部が MgO, FeO または CaO でおきかわつた組成の  $(Mn, Mg)O \cdot SiO_2$ ,  $(Mn, Fe)O \cdot SiO_2$  あるいは  $(Mn, Ca)O \cdot SiO_2$  が認められることもある. 電子線を照射すると暗赤色の蛍光を発し, CaO を含む場合には黄色味をおびた蛍光を発する. また rhodonite (micro-H 750kp/mm<sup>2</sup>) は  $SiO_2$  (micro-H 1600kp/mm<sup>2</sup>) よりもやわらかいので微小硬度を測定して両者を容易に判定することができる.

cordierite  $Al_3Mg_2(AlSi_5)O_{18}$ ,  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  (斜方格子, Cccm,  $Z=4$ ): cordierite およびこの MgO 成分を MnO または FeO でおきかえた Mn-cordierite

\* anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  は融体を過冷すると六方晶と斜方晶が得られる. これを  $1250^\circ C$  付近で焼なますと三斜格子をもつた普通の anorthite に転移する. 熱水加圧 (1000kg/cm<sup>2</sup>) 下では  $700^\circ C$  でも三斜晶に転移する.



$\text{Al}_3\text{Mn}_2(\text{AlSi}_5)\text{O}_{18}$ , Fe-cordierite  $\text{Al}_3\text{Fe}_2(\text{AlSi}_5)\text{O}_{18}$ はいずれも同形であり, スラグ中またはスラグによる耐火材の侵食層中によく認められる<sup>79)</sup>. 鋼材にあらわれる砂きずや砂かみのなかにも認められるが<sup>8)</sup>, 内生的な介在物中にはほとんど認められない.

Mn-anorthite  $\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (三斜格子,  $C_1-CI$ ,  $Z=4$ ): 鋼中の介在物およびスラグ中によく見受けられるケイ酸塩であり, 常にわずかではあるが  $\text{CaO}$  を含んでおり,  $\text{CaO}$  を含まない Mn-anorthite はほとんど認められていない. このことは  $\text{CaO}$  が共存していない場合には,  $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系から Mn-anorthite や Mn-cordierite をつくることはできないという事実と一致しており<sup>48)</sup>, 微量の  $\text{Ca}^{2+}$  によつて安定化されていると考えられる. 一般に鋼材の熱処理過程において, ケイ酸塩マトリックス中より灰色の板状晶として析出する傾向があり, しばしば淡灰色をおびた板状の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 立方晶の Cr-galaxite  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , また淡灰色の微細な粒状晶の spessartite  $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  を伴うことがある. anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , Ca-Mn-anorthite  $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  も同形であり,  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系あるいは  $\text{CaO}-\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系スラグ中に暗灰色の細い板状晶として析出し, 黒色をおびた粒状晶の galaxite  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  を伴う場合もある. なおこのようなスラグのマトリックスは灰色をおびたガラス状を呈している.

## 2-8 低次酸化物

陽性元素の原子価が通常の酸化数よりも低い状態にある酸化物を低次酸化物 (suboxide) という. 鉄鋼中の介在物の場合, 直接その対象となる低次酸化物は比較的少ないが, 最近製鋼精錬反応あるいは介在物の生成反応機構の解明に際し, 低次酸化物の存在とその挙動が注目されるようになってきた. しかしながら低次酸化物に関する研究は非常に少なく, 今後の検討に待つべき点が多いので, 本章ではその代表的なものを紹介する程度にとどめる.

$\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{AlO}$ :  $\text{Al}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との混合物を  $1100^\circ\sim 1500^\circ\text{C}$  に加熱すると  $\text{Al}_2\text{O}$  を生じ, 約  $1600^\circ\text{C}$  以上に加熱すると  $\text{AlO}$  を生成する. また  $1500^\circ\sim 1600^\circ\text{C}$  では  $\text{Al}_2\text{O}$  と  $\text{AlO}$  が得られるといわれている<sup>80)</sup>. いずれも立方格子の化合物であるが, 構造は明白でない.

$\text{SiO}$ :  $\text{SiO}$  は高温下における silica の解離反応 ( $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} + 1/2\text{O}_2$ ), silica の還元反応 ( $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SiO} + \text{MO}$ ,  $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$ ) あるいは  $\text{Si}$  の酸化反応 ( $\text{Si} + \text{MO} \rightarrow \text{SiO} + \text{M}$ ) によつて生成する<sup>81)~85)</sup>. 構造は明らかでないが, X線回折結果によれば非晶質であるといわれている<sup>82)83)</sup>.

$\text{W}_3\text{O}$ :  $\beta\text{-W}$  型構造 (立方格子,  $\text{O}_h^3\text{-Pm}3\text{m}$ ,  $Z=8$ )\* をとり, 6個の  $\text{W}$  と 2個の  $\text{O}$  が 8個の同価点に無秩序に分布していると考えられている<sup>86)</sup>.

$\text{Cr}_3\text{O}$ :  $\beta\text{-W}$  型構造であり,  $\beta\text{-W}$  格子\*の 6個の同価点に  $\text{Cr}$  が, また 2個の同価点に  $\text{O}$  が規則的に配列しており,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{V}_3\text{Ni}$  などと同形である.

$\text{Mo}_3\text{O}$ : アンチ  $\text{BiF}_3$  型 (立方格子,  $\text{O}_h^3\text{-Fm}3\text{m}$ ,  $Z=$

4) すなわち  $\text{BiF}_3$  型における陰陽両イオンをとりかえた型の構造をとる<sup>87)</sup>.

$\text{Pb}_2\text{O}$ :  $\text{Cu}_2\text{O}$  型の立方構造 ( $\text{O}_h^3\text{-Pn}3\text{m}$ ,  $Z=2$ ) であり, 古くから亜酸化鉛として知られており,  $\text{Pb}$  の酸化数は +1 である.

$\text{M}_3\text{Ti}_3\text{O}$ ,  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ : 高速度鋼中にみられる炭化物  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  と同形 (立方格子,  $\text{O}_h^3\text{-Fd}3\text{m}$ ,  $Z=16$ ) であり,  $\text{M}$  は六方最密充填配列し,  $\text{O}$  は 6M 八面体のすきまに入り, 1種の侵入型化合物である.  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{O}$  もこれと同形であり,  $\text{C}$  と  $\text{O}$  の結合における類似性が認められる<sup>88)</sup>.

$\text{Ti}_3\text{PO}_2$ : 偽立方の三方格子をとり, 2種の  $\text{Ti}$  配置があり,  $\text{Ti}_I$  は 6個の  $\text{O}$ ,  $\text{Ti}_{II}$  は 3個の  $\text{P}$  と 3個の  $\text{O}$  に,  $\text{P}$  は 6個の  $\text{Ti}_I$  に, また 3個の  $\text{Ti}_I$  と 3個の  $\text{Ti}_{II}$  に, いずれもひずみ八面体形 6配位で囲まれている.  $\text{P}$  と  $\text{O}$  は同格であり, したがって次亜リン酸のような酸素酸塩ではなく, リン酸化チタンである<sup>89)</sup>.  $\text{Zr}_3\text{PO}_2$  もこれと同形である.

そのほか低次酸化物には遷移元素に  $\text{O}$  が侵入型で固溶したものがあるが, 化学量論的組成をもたぬものが多い.

## 3. オキシ硫化物系介在物

$(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$ ,  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$  などの固溶体は鉄鋼中の介在物を構成するもつとも一般的な化合物であり,  $\text{Mn}$  と  $\text{Fe}$  のイオン半径が比較的に近いので,  $\text{MnO}$  と  $\text{FeO}$  または  $\text{MnS}$  と  $\text{FeS}$  などの極限成分がほぼ均一に混ざりあい, 乱れた格子をつくっている. ところが  $\text{FeO}-\text{FeS}$ ,  $\text{MnO}-\text{MnS}$  あるいは  $\text{FeO}-\text{MnS}$  系においては  $\text{O}$  と  $\text{S}$  のイオン半径がかなり異なるので,  $\text{O}$  の 1部が  $\text{S}$  でおきかわると格子エネルギーにもかなり大きな変化が生ずる. したがって温度の高い場合にはもちろん混ざりあつて乱れた格子をつくるが, 低温下では固溶体をつくりがたく, 異相にわかれる場合が多い. 従来  $\text{Mn}^{2+}$  や  $\text{Fe}^{2+}$  のオキシ硫化物として取扱われていた介在物は, 大低の場合  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$  と  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$  の混合物相である. オキシ硫化物は  $\text{O}$  と  $\text{S}$  が陰イオンとして平等の立場で陽イオンと結合している化合物のことであるが,  $\text{O}$  と  $\text{S}$  のイオン半径が異なるため特殊な構造をとる場合が多い. 典型的なオキシ硫化物は比較的少なく, その代表的なものを挙げるとつぎのとおりである.

$\text{ZrOS}$ : 立方格子,  $\text{T}^4\text{-P2}_13$ ,  $Z=4$ ,  $a=5.696\text{\AA}$  であり, 図 38 に示したように  $\text{Zr}$  は 7配位であり, この配位多面体における対称は  $\text{C}_{3v}\text{-}3\text{m}$  で, 八面体の 1面を

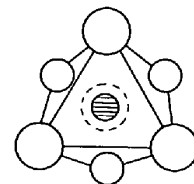


図38  $\text{ZrOS}$  における  $\text{Zr}$  の 7配位

\*  $\beta\text{-W}$  (立方格子,  $\text{O}_h^3\text{-Pm}3\text{m}$ ,  $Z=8$ ,  $a=5.083\text{\AA}$ ) 格子には 2種の  $\text{W}$  があり, その座標は  $\text{W}_I: (000), (1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $\text{W}_{II}: (0, 1/2, 1/4), (1/4, 0, 1/2), (1/2, 1/4, 0), (0, 1/2, 3/4), (3/4, 0, 1/2), (1/2, 3/4, 0)$  である.

ひろげてその面の重心の外側にもう一つの原子をおいた配位である<sup>90)</sup>。原子間の距離は  $Zr-S=2.63\text{\AA}$  (3),  $2.61\text{\AA}$  (1),  $Zr-O=2.13\text{\AA}$  (3) である。

$La_2O_2S$ : 高温形  $La_2O_3$  型の構造 (六方格子,  $D_{3d}^2-P\bar{3}m_1$ ,  $Z=1$ ) であり, La は 7 配位であり, O と S の大きさが異なるため少しひずんだ  $La_2O_3$  型構造をとっている。  $Ce_2O_2S$ ,  $La_2O_2Se$  もこれと同形である。  $Ce_2O_2S$  の空間群ならびに格子定数は  $D_{3d}^2-C\bar{3}m$ ,  $Z=1$ ,  $a=4.01\text{\AA}$ ,  $c=6.83\text{\AA}$  である。

そのほか  $ThOS$ ,  $UOS$ ,  $NpOS$  は  $BiOCl$  型の構造 (立方格子,  $D_{4h}^2-P4/nmm$ ,  $Z=2$ ) をとるといわれている。

これらのオキシ硫化物は Zr 鋼や希土類元素処理をした鉄鋼中に認められる介在物の 1 成分であり, 脱硫反応ならびに S の安定化に関連して興味深い化合物である。

#### 4. 硫化物系介在物

硫化物は酸化物について種類が多く, 鉄鋼中の介在物として重要な成分である。 S は電気陰性度が小さく, 分極率が大きいので, 酸化物に比べると硫化物では共有結合をとるものが多い。 S は最密充填配列またはそれに近い配列をとるものが多い, したがって正四面体または少しひずんだ四面体配列のものが多い。

週期表の第 I-a 族, 第 II-a 族元素の硫化物はほとんどイオン結晶であり, 第 III-a 族~第 VI-a 族元素の硫化物では, 原子番号が大きくなるにつれて組成も構造も複雑になり, 共有性および金属結合が強くなるので berthollide 型の化合物を形成しやすい傾向がある。ところが第 VII-a 族元素では, たとえば Mn についてみると,  $3d$  軌道の半分がみだされた電子配列をとるので, 部分的な共有性のイオン結合を示し, 化学量論的な組成をもつた硫化物を生ずる。そうして第 VIII-a 族元素ではふたたび berthollide 型の硫化物をつくる。また陽性元素と S との分極性の差が大きい場合には, 層状構造をとる硫化物もある。なお S の四面体における最短の稜の長さは pyrite  $FeS_2$  で  $3.09\text{\AA}$  である。

##### 4.1 塩化ナトリウム (NaCl) 型の硫化物

$MgS$ ,  $CaS$ ,  $BaS$ ,  $MnS$ , 希土類元素の硫化物,  $PbS$  などがこの構造をとる。 Mg およびアルカリ土類元素の硫化物における結合はイオン性であるが, Mn, 希土類元素, Sn, Pb の硫化物では共有性が増し, 希土類元素の硫化物は berthollide 型であり, Sn, Pb の硫化物は半導体で, 単結晶は金属光沢を呈し, 共有結合が支配的な化合物である。  $MnS$  には NaCl 型のほかに後述のような CuCl 型および ZnO 型構造の異形があるが, これはイオン結合と共有結合の割合の相異にもとづくものである。これらの硫化物の格子定数を表 17 に示す。

$CaS$  は塩基性スラグによる脱硫反応の生成物としてスラグ中に含まれている。希土類元素処理を行なった鉄鋼中には  $La_2O_2S$ ,  $Ce_2O_2S$  などのオキシ硫化物 (六方格子) とともにしばしば  $LaS$ ,  $CeS$  が認められる。また U 鋼中には  $UOS$  (立方格子) のほかに立方晶の  $US$  がよく見受けられる。 Ca 合金や Ca-Mg 合金はもつばら最終脱酸剤としてよく使用されているが, 溶鉄, 溶鋼が十分に脱酸されている場合にはかなりの脱硫効果が認められ,  $CaS$  や  $MgS$  などの反応生成物がまれに酸化物系介在物中に随伴して残ることがある。また鋼中には普

表 17. NaCl 型硫化物の格子定数  
立方格子,  $O_h^3-Fm\bar{3}m$ ,  $Z=4$

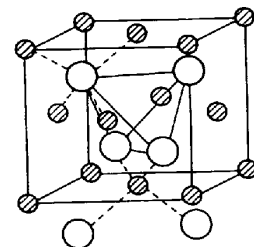
	$a$ (Å)		$a$ (Å)		$a$ (Å)
MgS	5.191	MnS	5.224	(EuS)	5.968
CaS	5.686	(YS)	5.466	(YbS)	5.658
SrS	6.008	(LaS)	5.854	(PbS)	5.935
BaS	6.39	(CeS)	5.773	(US)	5.48

(注) ( ) は berthollide 型の化合物をあらわす

通 0.5% またはそれ以上の Mn が含まれており, 介在物として  $MnS$  または若干の Fe を含んだ ( $Mn, Fe$ )S が析出している。  $MnS$ , ( $Mn, Fe$ )S の形, 大きさ, 分布状態は鋼の脱酸の程度あるいは共存元素の種類や量によつて異なるが, 大抵の場合これらの硫化物は溶鋼の凝固過程で生成される。したがって凝固速度が比較的にはよい場合は微細な硫化物が多く, 凝固速度がおそい場合にはかなり大きな結晶に成長する。その結果, 同じ鋼塊でも表面近くの硫化物は比較的に小さいが, 内部の硫化物にはかなり大きいものが認められる。

##### 4.2 Zincblende (ZnS) 型 (CuCl 型) および Wurtzite (ZnS) 型 (ZnO 型) の硫化物

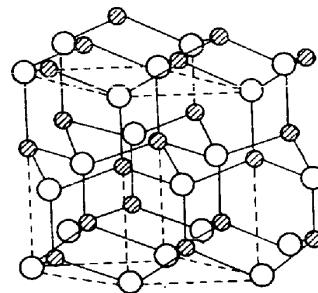
Be, Zn, Cd,  $Mn^{2+}$  などの硫化物は CuCl 型または ZnO 型の構造をとる。 CuCl 型構造は diamond 格子から導びかれるもので, 図 39-(a) に示したように面心格子をつくっている C を金属原子 M でおきかえ, 格子内にある 4 個の C を S でおきかえた構造であり, 空間群は  $T_d^2-F\bar{4}3m$ , ( $Z=4$ ) である。また ZnO 型構造は M と S とがそれぞれ六方最密充填型に似た配列をとり, こ



○ : S

● : M (Zn)

(a) Zincblende (ZnS) 型構造  
(CuCl 型構造)



○ : S

● : M (Zn)

(b) Wurtzite (ZnS) 型構造  
(ZnO 型構造)

図 39 ZnS の結晶構造

これらの二つの格子が混ざりあつた構造である。diamond 格子は互いに対角線方向にその 1/4 だけずれた二つの面心立方格子からできているが、この diamond 格子において M を一つの面心立方格子に、S をもう一つの面心立方格子においた構造が ZnO 型の構造である。図 39-(b) はこの ZnO 型格子を示したものであり、この種の構造では M, S の配位数はいずれも 4 であり、軸率は  $c/a = 1.633$ , 空間群は  $C_{2v}^2-6mc$ , ( $Z=4$ ) であり、原子間距離は前記 NaCl 型構造の場合よりも小さく、イオン結合よりはむしろ共有結合の方が支配的である。M の分極力も S の分極率もともに大きく、原子半径比は  $0.4 > r_+/r_- > 0.2$  の範囲にある。CuCl 型および ZnO 型構造の代表的な硫化物の格子定数を示すと表 18 のとおりである。

前記 4.1 項に述べたように MnS には 3 形があり、NaCl 型 MnS は緑色、CuCl 型 MnS は赤色、ZnO

表 18. CuCl 型および ZnO 型硫化物の格子定数

CuCl 型, 立方格子。 ( $T_d^2-F43m$ , $Z=4$ )		ZnO 型, 六方格子 ( $C_{2v}^2-C6mc$ , $Z=4$ )	
BeS	$a = 4.8624 \text{ \AA}$	ZnS	$a = 3.84 \text{ \AA}$
ZnS	$5.406 \text{ \AA}$		$c = 6.28 \text{ \AA}$
CdS	$5.832 \text{ \AA}$	CdS	$a = 4.150 \text{ \AA}$
HgS	$5.85 \text{ \AA}$		$c = 6.738 \text{ \AA}$
MnS	$5.611 \text{ \AA}$	MnS	$a = 3.984 \text{ \AA}$
			$c = 6.445 \text{ \AA}$

型 MnS はピンク色または肉色であり、鉄鋼中に認められる MnS は NaCl 型の立方晶である。

#### 4.3 Niccolite (NiAs) 型の硫化物

MS 形の遷移元素の硫化物には NiAs 型構造のものが多。NaCl 型や CuCl 型構造では M と S の配位数は同じであるが、NiAs 型では異なつた配位数をとる。この構造は六方格子、 $D_{3h}^2-C6/mmc$ ,  $Z=2$  であり、軸率はほぼ 1.63 であり、S は六方最密充填に近い配列をしている。M は六方格子をつくり、その中に 6 個の S が入り、図 40-(b) に示したように少しひずんだ八面体を形成している。図 40-(a) は六方柱の 1/3 を示したものであり、M および S の座標はこの 1/3 格子では M (000, 001/2), S (1/3 2/3 1/4, 2/3 1/3 3/4) であり、S は正三方柱の隅にある 6 個の M に囲まれている。M は 8 配位であり 6 個の S がひずんだ八面体形に、また 2 個の M が C 軸の上下に直接配位している。M-M 間の距離は  $1/2 \cdot C$  であり、この距離は M の金属結晶中の距

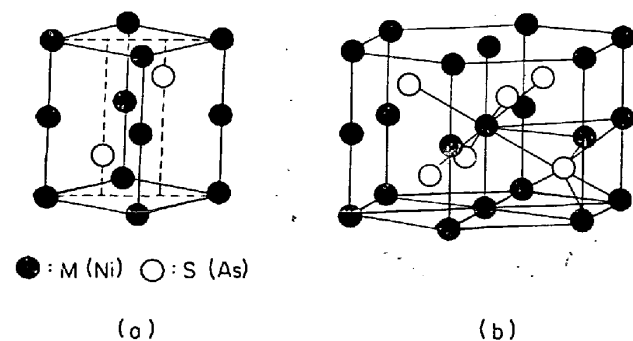


図 40 Niccolite (Ni As) 型構造

離よりも長い。しかしながら M-S 間距離はそれらのイオン半径の和よりも短かく、共有結合の性格が多分に見受けられる。NiAs 型構造の化合物の一つの特長は berthollide 型の化合物をつくりやすいことであり、その組成によつて格子定数も若干異なる。またものによつては理想的な NiAs 型構造よりも複雑な構造をとつたり、超格子構造をとるものもある。このような結合をする元素は Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W などであり、いずれも Mg, Ca よりも分極力が強く、Cd, Zn よりも弱い元素であり、したがつてこの種の構造型は NaCl 型と CuCl 型構造の中間の性格をおびていると考えられる。結合もイオン結合と金属結合との中間的なものであり、不完全な電子殻の存在により半金属性を示す。代表的な NiAs 型硫化物の格子定数を表 19 に示す。

FeS: 自然界に産する pyrrhotite は FeS よりも S を少し過剰に含んでおり、 $FeS_{1+x}$  ( $x < 0.12$ ,  $Fe_6S_7 \sim Fe_{11}S_{12}$ )

表 19. NiAs 型硫化物の格子定数  
六方格子,  $D_{3h}^2-P6_3/mmc$  ( $C6/mmc$ ),  $Z=2$

	$a$ (Å)	$c$ (Å)		$a$ (Å)	$c$ (Å)
VS	3.360	5.813	FeS	3.43	5.68
NbS	3.32	6.46	CoS	3.38	5.19
CrS	3.44	5.75	NiS	3.43	5.34

(注) 原子位置: M(000, 001/2), S(1/3 2/3 1/4, 2/3 1/3 3/4)

であらわされる berthollide 型の化合物であり、NiAs 型構造である。S を過剰に含む原因は、NiAs 型の格子が Fe の欠けた空の格子点を含むためであると考えられる。化学量論的な組成をもつた FeS は NiAs 型構造とわずかに異なつた六方格子であり、 $D_{3h}^2-P6_3/mmc$ ,  $Z=12$ ,  $a = 5.958 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.743 \text{ \AA}$  である。隕石中によくみうけられる troilite はほぼ FeS に近い硫化鉄である。

そのほか  $Fe_7S_8$  が知られているが、これは定比組成をもつた硫化物であり、NiAs 型の超格子で単斜格子をとる。 $Fe_7S_8$  では Fe の欠けた空の格子点が規則的に配列しており、磁性をもつているところから  $Fe_2^2+Fe_3^2+S_8$  であるといわれている。また smythite  $Fe_3S_4$  も NiAs 型の超格子であり、 $Fe^{3+}$  が規則的に  $Fe^{2+}$  と置換し、それに応じて Fe の欠けた空の格子点が規則的にできた定比化合物である。構造定数は  $D_{3d}^2-R\bar{3}m$ ,  $a = 3.47 \text{ \AA}$ ,  $c = 34.5 \text{ \AA}$  である。

TiS: NiAs 型の超格子であり、NiAs 型の 4 倍の  $c$  長さもち、 $a = 3.416 \text{ \AA}$ ,  $c = 26.4 \text{ \AA}$  である。Ti<sub>1-x</sub>S の 1 種である Ti<sub>3</sub>S<sub>4</sub> も NiAs 型の超格子構造である。なお Zr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> は NaCl 型の超格子構造をとる。

NbS: NbS のほかに  $NbS_{1+x}$  であらわされる berthollide 型の硫化物も知られており、いずれも NiAs 型構造である。しかしながら過剰の Nb を含んだ  $Nb_{1+x}S$  は WC 型の六方格子である。NiAs 型と WC 型構造との間には非常に密接な関係があり、図 41 に示したように NiAs 型格子の  $c/2$  の単位格子中に 2 個の格子点(同価点)をもつたものが WC 型格子である。WC の場合、C がこれらの格子点に統計的に分布しているともいわれ、また規則的に分布しているともいわれている。Ti<sub>3</sub>S<sub>2</sub> や Zr<sub>3</sub>S<sub>2</sub> も WC 型構造である。

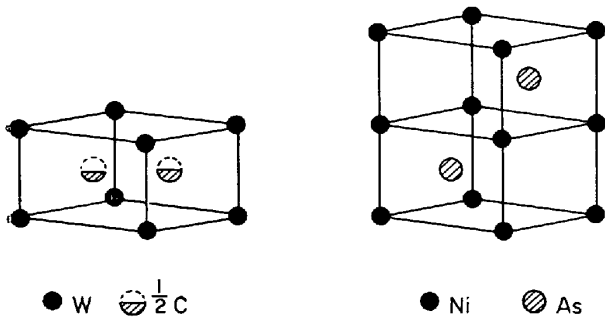


図41 WC型およびNiAs型の単位格子の比較

CrS: Cr-S系には  $CrS_{0.95} \sim CrS_{1.5}$  の組成の範囲に CrS,  $Cr_7S_8$ ,  $Cr_3S_6$ ,  $Cr_3S_4$  および2種の  $Cr_2S_3$  の存在が知られている。CrS ( $CrS_{0.97}$ ) は理想的な NiAs 型構造ではなく、NiAs 型と PtS 型\*との中間のひずんだ格子であり<sup>91)</sup>、単斜格子をとるといわれている。 $Cr_7C_8$  ( $Cr_{0.88}S \sim Cr_{0.87}S$ )、 $Cr_5S_6$  ( $Cr_{0.85}S$ )、 $Cr_3S_4$  ( $Cr_{0.79}S \sim Cr_{0.76}S$ ) はいずれも NiAs 型と  $CdI_2$  型との中間型の構造をとるが、 $Cr_7S_8$  は乱れた格子であり、 $Cr_5S_6$  および  $Cr_3S_4$  は規則格子であり、それぞれ三方、三方および単斜格子をとる。 $Cr_2S_3$  ( $Cr_{0.69}S$ ) およびもう一つの  $Cr_2S_3$  ( $Cr_{0.67}S$ ) は NiAs 型の超格子であり、それぞれ三方および菱面体(三方)格子をとる。

NiS: 高温形 NiS は NiAs 型構造であるが、そのほかに低温形 NiS がある。これは millerite と称せられ、六方格子で  $C_{3v}^2-R3m$ ,  $Z=9$ ,  $a=9.62\text{\AA}$ ,  $c=3.16\text{\AA}$  (菱面体格子;  $a=5.64\text{\AA}$ ,  $\alpha=116.6^\circ$ ) であり、Ni および S はいずれも 5 配位とみなされるので、このような意味では NiAs 型と PtS 型の中間型構造とも考えられる。berthollide 型の CoS の Co にとんだ相は millerite と同形であり、 $a=9.59\text{\AA}$ ,  $c=3.02\text{\AA}$  である。

S は鉄鋼中に存在する普遍的な不純物元素の一つであり、溶鉄の凝固過程において鉄の結晶粒界に Fe-FeS 共晶体を析出する。このような共晶体は触点が低く、鉄鋼材の赤熱ぜい性の原因になるので、鉄鋼中には通常 0.5

% またはそれ以上の Mn を加えて可及的に融点の高い MnS (m.p.  $1600^\circ\text{C}$ ) または Fe 分の少ない (Mn, Fe) S を析出させ、赤熱ぜい性を防止している。ところが溶鉄や溶鋼の凝固過程においては比較的冷却速度がはやいので、 $[Mn]/[S]$  比がかなり大きくても MnS のほかに種々の Mn/Fe 比をもつた (Mn, Fe)S や FeS を生成する。また析出する硫化物の分子種や形、大きさならびに分布状態は鉄鋼中に含まれている共存元素によって著しく左右されるが、いずれにしても鉄鋼中で析出する硫化鉄は NiAs 型六方格子の  $FeS \sim Fe_{1-0.2}S$  である。Cr 鋼においては (Fe, Cr)S の存在が認められており、また Ti 鋼中では TiS の析出が認められる。

#### 4.4 ヨウ化カドミウム ( $CdI_2$ ) 型の硫化物

$MX_2$  形の硫化物は酸化物とことなり、 $CaF_2$  型や rutile 型の構造をとるものは知られていない。一般に半径比  $r+/r-$  が  $0.4 \sim 0.6$  で、X (S, Se, Te) の分極率が大きく、M の分極力が大きい場合には  $MX_2$  は  $CdI_2$  型の六方構造をとり、X の分極率が大きいので完全なイオン結晶にはなりがたい。 $CdI_2$  型の硫化物の構造は、図 42 に示したように大きい  $S^{2-}$  がほぼ六方最密充填に配列し、そのすきまに  $M^{2+}$  が一層おきに入っている。 $S^{2-}$  層間の結合は弱く、したがってこの種の硫化物には著しい劈開性が認められる。M と S との間には分極が強まって共有性が増し、その結果、静電気力による平等格子からかなりずれた格子を形成している。 $TiS_2$ ,  $ZrS_2$ ,  $VS_2$  などがこれに属しており、その格子定数を示すと表 20 のとおりである。 $TaS_2$  には、S の立方または六方最密充填の積み重ね週期の相異によりつきに示したような 4 形がある。

$\alpha$ - $TaS_2$	$a=3.35\text{\AA}$	$c=5.86\text{\AA}$	: $C_{2v}$	$CdI_2$ 型構造
				S: 六方
				最密充填
$\beta$ - $TaS_2$	$3.32\text{\AA}$	$12.30\text{\AA}$	: $2C_{2v}$	最密充填
$\gamma$ - $TaS_2$	$3.32\text{\AA}$	$18.29\text{\AA}$	: $3C_{2v}$	$CdCl_2$ 型構造
				S: 立方
$\delta$ - $TaS_2$	$3.34\text{\AA}$	$35.94\text{\AA}$	: $6C_{2v}$	最密充填

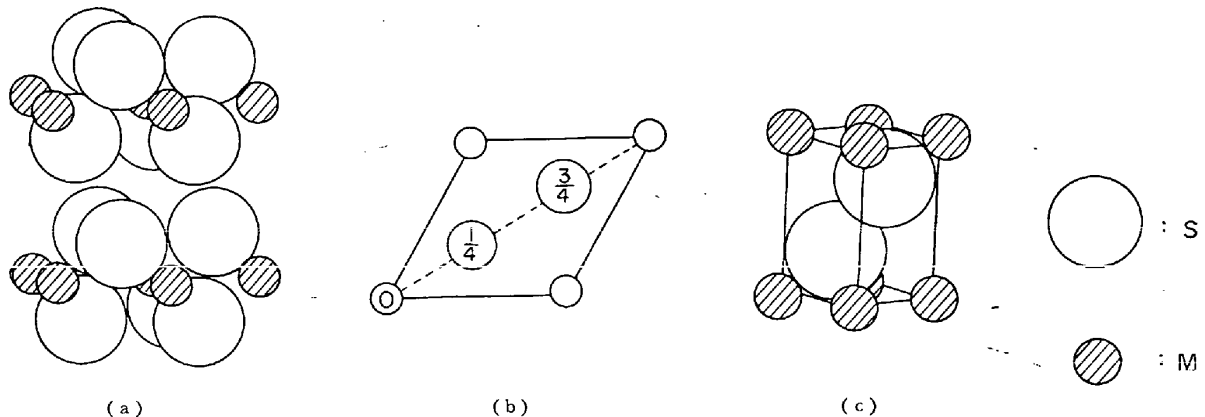


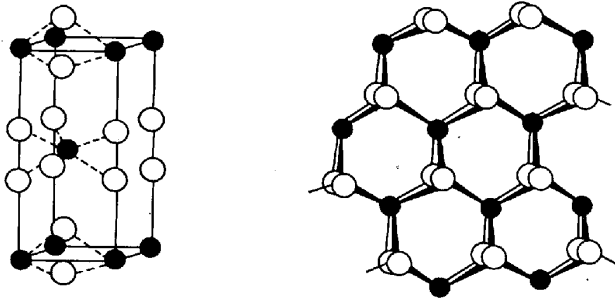
図42 ヨウ化カドミウム ( $CdI_2$ ) 型構造

- (a) M および S 原子の充填配列と劈開性との関連性
- (b) (0001) への投影図
- (c) (b) の透視図

\* PtS 型構造: 正方格子,  $D_{4h}^2-P4_2/mmc$ ,  $Z=2$ , Pt は正方形の平面 4 配位で 4 個の S と結合しているが、見方によっては NiAs 型をひずませた構造ともいえる。

表 20. CdI<sub>2</sub> 型硫化物の格子定数  
六方格子, D<sub>3d</sub><sup>5</sup>-P3m<sub>1</sub>, Z=1

	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
TiS <sub>2</sub>	3.41	5.70	VS <sub>2</sub>	—
ZrS <sub>2</sub>	3.69	5.86	TaS <sub>2</sub>	3.35
SnS <sub>2</sub>	3.65	5.88	PtS <sub>2</sub>	3.54



○ : S   ● : Mo

図43 MoS<sub>2</sub> の結晶構造

第 VII-a 族および第 VIII-a 族元素の MS<sub>2</sub> 形硫化物には pyrite 型の立方格子または marcasite 型の斜方格子をとるものが多い。

MS<sub>2</sub> 形の硫化物において, CdI<sub>2</sub> 型のものよりも M が大きい場合には典型的な層状構造をとる. その代表的な硫化物は MoS<sub>2</sub> および WS<sub>2</sub> である. MoS<sub>2</sub> は図 43 に示したように, S が六方配列の層をつくり, これらがほとんど上下に重なり, Mo は三方柱の隅にある 6 個の S で囲まれている. (MoS)<sub>n</sub> からなる層状格子であるため, 著しい壁開性があらわれる. 各層間の S-S 間距離は 3.66 Å, 層内 (三方柱の上下) の S-S 間および Mo-S 間距離はそれぞれ 2.98 Å, 2.35 Å で, 層間の S-S 間距離はほぼイオン半径の和であるが, ほかにこれより短かい. WS<sub>2</sub> も同様な構造である. MoS<sub>2</sub> および WS<sub>2</sub> の格子定数を表 21 に示す.

表 21. MoS<sub>2</sub> および WS<sub>2</sub> の格子定数  
六方格子, D<sub>3h</sub><sup>2</sup>-P6<sub>3</sub>/mmc, Z=2

MoS <sub>2</sub>	a = 3.160 Å	c = 12.295 Å
WS <sub>2</sub>	3.18 Å	12.50 Å

4.5 Pyrite (FeS<sub>2</sub>) 型および Marcasite (FeS<sub>2</sub>) 型の硫化物

Pyrite FeS<sub>2</sub> は NaCl 型構造であるが, Na のかわりに Fe, Cl のかわりに S<sub>2</sub> をおきかえたような構造であり, S<sub>2</sub> 群が球状対称でないため対称性は低い. S<sub>2</sub> を単位にとれば, 図 44 に示したように S<sub>2</sub> は 6 個の Fe に囲まれ, Fe は同じく 6 個の S<sub>2</sub> に囲まれている. Fe と S<sub>2</sub> との間の結合はかなり共有性が強く, FeS<sub>2</sub> は金属光沢を示す. pyrite 型の構造は密な構造であり, 単位格子の大きさは zincblend (ZnS) 型 (CuCl) 型と同じであるが, 後者では Z=4 であるに対し, pyrite 型では Z=8 である. なお FeS<sub>2</sub> では Fe-S 間距離は 2.259 Å, S<sub>2</sub>

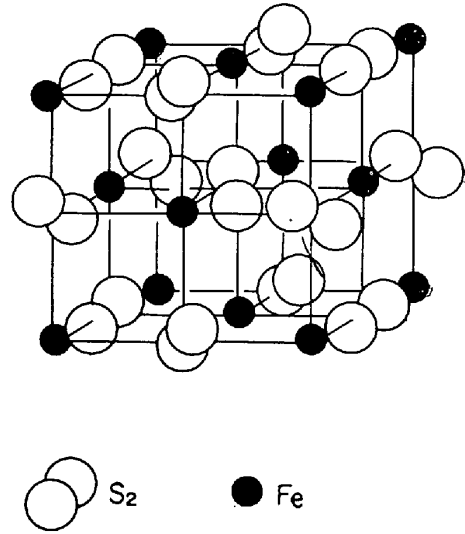


図44 Pyrite (FeS<sub>2</sub>) の結晶構造

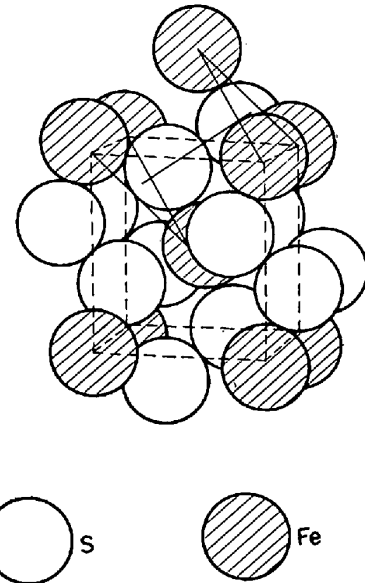


図45 Marcasite (FeS<sub>2</sub>) の結晶構造

群の S-S 間距離は 2.171 Å である.

marcasite も組成は pyrite と同じであるが, そう密な構造ではなく, 斜方格子, D<sub>2h</sub><sup>2</sup>-Pnmm, Z=2 であり, Fe-S 間距離は 2.25 Å, 2.23 Å の 2 種, S-S 間距離は 2.21 Å である. 図 45 に示したように S<sub>2</sub> が 6 個の Fe で囲まれている関係は pyrite の場合と同様である. pyrite 型および marcasite 型硫化物の格子定数ならびに pyrite 型硫化物における原子間距離を表 22 および表 23 に示す.

表 22. Pyrite 型および Marcasite 型硫化物の格子定数

pyrite 型, 立方格子, T <sub>h</sub> <sup>h</sup> -Pa3, Z=8			
MnS <sub>2</sub>	a = 6.097 Å	CoS <sub>2</sub>	a = 5.523 Å
FeS <sub>2</sub>	a = 5.404 Å	NiS <sub>2</sub>	a = 5.677 Å
marcasite 型, 斜方格子, D <sub>2h</sub> <sup>2</sup> -Pnmm, Z=2			
FeS <sub>2</sub>	a = 4.436 Å	b = 5.414 Å	c = 6.762 Å

表 23. Pyrite 型硫化物における原子間距離

	M-S間距離	S-S間距離
MnS <sub>2</sub>	2.59 Å	2.086 Å
FeS <sub>2</sub>	2.259 Å	2.171 Å
CoS <sub>2</sub>	2.315 Å	2.124 Å
NiS <sub>2</sub>	2.396 Å	2.065 Å

## 4.6 その他の硫化物

## 4.6.1 第Ⅲ族元素の硫化物

周期表の第Ⅲ族元素の M<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 形硫化物は M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形化合物と同様な構造をとるものが多い。

Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> には α(低温形), β および γ(高温形) の3種の変態が知られており, γ-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型構造をとり, D<sub>3d</sub><sup>5</sup>-R $\bar{3}c$ , Z=6, a=6.47 Å, c=12.27 Å, β-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は wurtzite 型の構造であるが, ZnS(Zn<sub>3</sub>S<sub>3</sub>) よりも金属原子の数が少なく, 金属原子の格子点の 1/3 が欠損格子点であり, a=6.200 Å, c=5.829 Å, (Z=2) である. また α-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は空の格子点が規則的に配列した wurtzite 型の超格子をつくっており, a=6.47 Å, c=12.27 Å, (Z=6) である。

希土類元素の M<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 形硫化物: La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>~La<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>~Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>~Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> などはいずれも Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 型構造(立方格子, T<sub>h</sub><sup>3</sup>-I $\bar{4}3d$ , Z=4) をとり, 金属原子の欠損格子を含む berthollide 型の化合物であり, 上記 M<sub>2</sub>S<sub>3</sub>~M<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 範囲の組成をとる. また Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, U<sub>2</sub>S<sub>3</sub> などは stibnite Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型の構造(斜方格子, V<sub>h</sub><sup>6</sup>-Pbmn, Z=4) をとる。

## 4.6.2 第Ⅳ族元素の硫化物

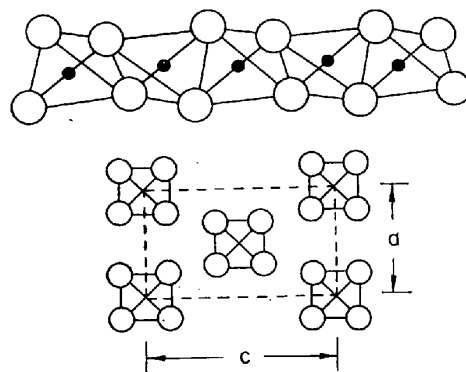
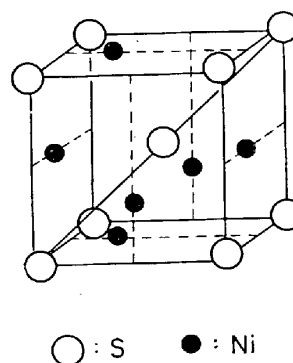
SiS<sub>2</sub>: 図 46 に示したように SiS<sub>4</sub> 四面体が互いに稜を共有して b 軸方向に連なった鎖状格子を形成しており Si-S 間距離は 2.14 Å である。

なお第Ⅳ族元素の MS<sub>2</sub> 形硫化物においては, ThS<sub>2</sub> は PbCl<sub>2</sub> 型構造(斜方格子, D<sub>2h</sub><sup>6</sup>-Pnma, Z=4, a=4.267 Å, b=7.264 Å, c=8.617 Å) のイオン結晶であり, ZrS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub> は前記 4.4 項に述べたように CdI<sub>2</sub> 型構造(六方格子, D<sub>3d</sub><sup>5</sup>-P $\bar{3}m1$ , Z=1) をとり, いずれもイオン結合に富むが, GeS<sub>2</sub>, SiS<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> の順に分子格子に移行する過程がみられる。

## 4.6.3 特殊な構造をもつた硫化物および複硫化物

Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: 偽立方格子, D<sub>3h</sub><sup>2</sup>-R32, Z=1, a=4.041 kX, α=90°18' であり<sup>92)</sup> 図 47 に示したような特殊な構造をもっている. 体心の位置にある S に 6 個の Ni が配位し, Ni には四面体形の 4 個の S が配位しており, Ni-S 間距離は 2.28 Å である. この硫化物の組成は Ni と S の原子価だけでは説明できず, 多分に金属結合を含むと考えられる。

Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>: 立方格子, O<sub>h</sub><sup>7</sup>-Fm3m, Z=4, a=9.928 Å であり, 単位格子は比較的に大きく, S は立方最密充填配列しており, そのすきまに Co<sub>I</sub> が四面体形の 6 個の S に囲まれて入っており, Co<sub>I</sub>-S 間距離は 2.84 Å であり, また別の Co<sub>II</sub> が四面体形の 4 個の S に囲まれて入

図 46 SiS<sub>2</sub> の鎖状配位と結晶構造図 47 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の結晶構造

っており, Co<sub>I</sub>-S 間距離は 2.14 Å であり, S-S 間距離は 3.64 Å である. この Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> は berthollide 型の化合物ではなく, 定比化合物である。

V<sub>3</sub>S: 正方格子, I4<sub>2</sub>m, Z=8, a=9.470 Å, c=4.589 Å であり, V は 11~14 個の (V+S) に囲まれ, S は 8 個の V に囲まれているといわれている. Ni<sub>3</sub>P (正方格子, S<sub>6</sub><sup>2</sup>-I $\bar{4}$ ) によく似た構造をとり, Ni<sub>3</sub>P は必ずんだ V<sub>3</sub>S 型構造に相当している<sup>93)</sup>。

複硫化物: スピネル型構造(立方格子, O<sub>h</sub><sup>7</sup>-Fd3m, Z=8)をもつた複硫化物\*には, daubréclite FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (a=9.966 Å), MnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (a=10.05 Å), linnæite Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (a=9.36 Å) または (Co, Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (a=9.39 Å), polydymite (Ni, Fe, Co)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (a=9.40 Å), synchondymite (Co, Cu, Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (a=9.43 Å), violarite (Fe, Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (a=9.40 Å), siegenite (Co, Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (a=9.41 Å) などがある. そのほか鉄鋼中の硫化物に関連したものとしては, FeS や MnS に合金元素が固溶した NiAs 型六方格子の (Fe, Cr)S, NaCl 型立方格子の Mn 成分の多い (Mn, Fe)S などが知られている。

## 5. 結 言

以上本稿においては鉄鋼中の介在物として酸化物および硫化物を取りあげ, その結晶構造について述べた. 一方炭化物および窒化物は鋼の組織成分として, また場合によっては介在物として問題になる興味ある化合物であるが, 紙面の都合上, 別の機会にゆずることにした. な

\* magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> から導びかれる硫化物であり, 32個の S が立方最密充填に配列し, Co, Fe, Ni などが magnetite における 16個の Fe<sup>3+</sup> の位置(四面体形配位点)と 8個の Fe<sup>2+</sup> の位置(四面体形配位点)に入っているが, どの原子がどの位置を占めているかは明らかでない. また M:O 比は 24:32 からかなりずれており 25~26:32 の場合が多い。

おこの分野の研究に際し、介在物の同定、抽出および定量法の詳細については神戸製鋼技報, 12 (1962) p.148, 介在物の結晶学的数値と 2, 3 の性質については鉄と鋼 52 (1966) p. 1098, 介在物の生成に関する基礎反応については日本金属学会会報, 1 (1962) p. 121, および p. 195, また鉄鋼の諸性質におよぼす介在物の影響については神戸製鋼技報, 16 (1966) p. 226 を参照されたい。

## 文 献

- 1) 成田: 神戸製鋼技報, 12 (1962), p. 148
- 2) 成田: 日本金属学会会報, 1 (1962), p.121, 195
- 3) 成田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1098
- 4) 成田: “鉄鋼中の非金属介在物” (1961), 神戸製鋼所 中央研究所
- 5) J. R. RAIT, H. W. PINDER: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 154 (1946), p. 371
- 6) G. HAGG, G. SÖDERHOLM: Z. phys Chem., (B), 29 (1935), p. 88
- 7) E. Ll. EVANS, H. A. SLOMAN: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 174 (1953), p. 318
- 8) 成田: 日本化学雑誌, 79 (1958), p. 866
- 9) D. C. HILTY, W. D. FORGENG, R. L. FOLKMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955) 253; J. of Metals, Feb. (1955)
- 10) W. Koch: Arch Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 279
- 11) A. Iandelli: Gazz. chim. ital., 77 (1947), p. 312
- 12) C. E. CURTIS, A. G. THARP: J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 151
- 13) D. J. M. BEVAN, J. INORG: Nuclear Chem., 1 (1955), p. 49
- 14) K. A. GSCHNEIDNER, JR: “Rare Earth Alloys” D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, (1961)
- 15) TEUFER: Acta Cryst., 15 (1962), p. 1187
- 16) KRSTANOVIČ: Acta Cryst., 11 (1958), p. 896
- 17) P. DUWEZ, F. ODELL: J. Electrochem. Soc., 97 (1950), p. 274, 299
- 18) W. B. PEARSON: “A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys”
- 19) McCOLLOUGH, TRUEBLOOD: Acta Cryst., 12 (1959), p. 507
- 20) ADAM, ROGERS: Acta Cryst., 12 (1959), p. 951
- 21) 桐山良一: “構造無機化学” 1, (1953), 共立出版株式会社
- 22) K. NARITA, S. KOYAMA: Trans. Japan Inst. Metals, 6 (1965) p. 197
- 23) 成田, 宮本, 高橋: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1686
- 24) “Basic Open Hearth Steelmaking” American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, (1951)
- 25) “鋼中の非金属介在物写真集” 日本学術振興会, 製鋼第 19 委員会, (1964)
- 26) L. PAULING: “The Nature of the Chemical Bond” 3rd ed.,
- 27) WESTMAN: Acta Chem. Scand., 15 (1961), p-217
- 28) MOHANTHY: Acta Cryst., 15 (1962), p.1190
- 29) W. T. HOLSER: Acta Cryst., 9 (1956), p. 196
- 30) S. LAGERGREN, A. MAGNÉLI: Acta Chem. Scand., 6 (1952), p. 444
- 31) “Index to the X-ray powder data file” American Society for Testing Materials
- 32) REISMAN: J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956), p-4514
- 33) W. L. KEHL, R. G. HAY and D. WAHL: J. Appl. Phys., 23 (1952), p. 212
- 34) C. ROSEN, E. BANKS and B. POST: Acta Cryst., 9 (1956), p. 475
- 35) J. WYART and M. FOËX: Compt. rend., 232 (1951), p. 2459
- 36) G. ANDERSSON: Acta Chem. Scand., 7 (1953), p. 154
- 37) A. BYSTRÖM and K. WILHELM: Acta Chem. Scand., 4 (1950), p. 1131
- 38) G. ANDERSSON and A. MAGNÉLI: Acta Chem. Scand., 4 (1950), p. 793
- 39) O. GLEMSER and H. SAUER: Z. anorg, Chem., 252 (1943), p. 144
- 40) A. MAGNÉLI: Arkiv. Kemi. Svenska, 1 (1950), p. 513
- 41) A. MAGNÉLI: Arkiv. Kemi. Svenska, (1949), p. 223
- 42) A. MAGNÉLI and R. NIELSEN: Acta Chem. Scand., 4 (1950), p. 398
- 43) F. AEBI: Helv. Chim. Acta, 31 (1948), p. 8
- 44) E. J. W. VERMEY, P. W. HAUYMAN and F. C. ROMEIGN: J. Chem. Physics, 15, (1947), p. 181
- 45) C. A. BEEVERS: Z. Krist., 95 (1936), p. 472; 97 (1937), p. 59
- 46) E. J. W. VERMEY and E. L. HEILMANN: J. Chem. Physics, 15 (1947), p. 174
- 47) A. C. TURNOCK and H. P. EUGESTER: J. Petrology, 3 (1962), p. 544
- 48) R. KIESSLING and N. LANGE: “Non-metallic inclusions in steel” (1964)
- 49) F. TROJER: “Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte” Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, (1963)
- 50) KAY and BAILEY: Acta Cryst., 10 (1957), p-219
- 51) GELLER: Acta Cryst., 10 (1957), p. 243
- 52) J. W. GRUNER: Bull. Geol. Soc. Amer., 56 (1945), p. 1163
- 53) W. R. BECK: J. Amer. Chem. Soc., 32 (1949), p. 147
- 54) B. WINKHAUS: Neues Jb. Mineral., Abt., 83 (1951), p. 1
- 55) A. PERLOFF: J. Amer. Cer. Soc., 39 (1936), p-

- 83
- 56) MOONEY: *Acta Cryst.*, 9 (1956), p. 728
- 57) STUBICAN and ROY: *Z. Krist.*, 119 (1963), p. 90
- 58) ZACHARIASEN and PLETTINGER: *Acta Cryst.*, 14 (1961), p. 229
- 59) A. L. MACBECK: *Acta Cryst.*, 6 (1953), p. 743
- 60) S. B. HENDRICKS, M. E. JEFFERSON and V. M. MOSLEY: *Z. Krist.*, 81 (1932), p. 352
- 61) C. TRÖMEL: *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst., Eisenforsch.* 14 (1932), p. 25
- 62) L. PAULING and J. SHERMAN: *Z. Krist.*, 96 (1937), p. 481
- 63) ZACHARIASEN: *Acta Cryst.*, 17 (1964)
- 64) DOUGILL: *Nature*, 180 (1957), p. 292
- 65) HOPPE and SCHEPERS: *Naturwiss.*, 47 (1960), p. 376
- 66) W. L. BRAGG: "Atomic Structure of Minerals" Cornell Univ. Press, New York, (1937)
- 67) M. FLEISHER: *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*, Reprint No. 117, (1947)
- 68) H. STRUNZ: "Mineralogische Tabellen" (1941).
- 69) C. F. TILLEY and H. C. VINCENT: *Min. Mag.*, 28 (1948), p. 255
- 70) C. M. MIDGLEY: *Acta Cryst.*, 5 (1952), p. 307
- 71) H. O'DANIEL and L. TSCHESCHWILLI: *Z. Krist.*, 103 (1941), p. 178
- 72) H. O'DANIEL and L. TSCHESCHWILLI: *Z. Krist.*, 104 (1942), p. 124, p. 348
- 73) N. V. BELOV: *Compt. Rend. Acta Sci. Russ.*, 37 (1942), p. 139
- 74) 桐山: "構造無機化学" II, (1953); III, (1963), 共立出版株式会社
- 75) R. ROY, D. M. ROY and E. F. OSBORN: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 33 (1950), p. 152
- 76) J. WHITE: *J. Iron Steel Inst.*, (U. K.) 148 (1943), p. 586
- 77) N. L. BOWEN and J. F. SCHAIRER: *Amer. J. Sci.*, 29 (1935), p. 151
- 78) F. HARDERS and S. KIENOV: "Feuerfestkunde" Springer, Berlin, (1960)
- 79) G. R. RIGBY and A. T. GREEN: *The thin-section mineralogy of ceramic materials* 2nd ed., (1953)
- 80) HOCH and JOHNSTON: *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954), p. 2560
- 81) C. A. ZAPFFE: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 27(1944), p. 293
- 82) H. deWet ERASMUS and J. A. PERSSON: *J. Electrochem. Soc.*, 95 (1949), p. 316
- 83) G. GRUFE and H. SPEIDEL: *Z. Elektrochem.*, 53 (1949), p. 339
- 84) H. von WARTENBERG: *Z. Elektrochem.*, 53 (1949), p. 343
- 85) L. BREWER and R. K. EDWARDS: *J. Phys. Chem.*, 58 (1954), p. 351
- 86) G. HÄGG and N. SCHÖNBERG: *Acta Cryst.*, 7 (1954), p. 351
- 87) N. SCHÖNBERG: *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954), p. 617
- 88) N. SCHÖNBERG: *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954), p. 630
- 89) N. SCHÖNBERG: *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954), p. 1460
- 90) J. D. McCULLOUGH, L. BREWER and L. A. BROMLEY: *Acta Cryst.*, 1 (1948), p. 287
- 91) JELLINEK: *Acta Cryst.*, 14 (1961), p. 930
- 92) A. WESTGREN: *Z. anorg. Chem.*, 239 (1938), p. 82
- 93) PEDERSEN and GRØNVOLD: *Acta Cryst.*, 15 (1962), p. 713