づき, B_2O_3 - Sb_2O_3 系について熱膨脹係数, 比重, 屈折率および赤外吸収スペクトルを測定した. その結果, 次のようなことがわかった.

(1) まず分析などにより, B_2O_3 - Sb_2O_3 系ガラス中の Sb は 3 価で, 5 価の Sb, あるいは Sb_2O_4 の形ではほとんど入らないことが明らかになった.

(2) 熱膨脹係数の測定から, B_2O_3 80 mol%, Sb_2O_3 20 mol% 付近に極小点が現われ, Sb は二次的配位により 4 配位的構造をとり, B_2O_3 の熱振動を妨害するのではないかと考えられる.

(3) B_2O_3 - Sb_2O_3 系ガラスの転移点は, Sb_2O_3 の増加とともに低下してゆき, この系の融点が Sb_2O_3 の増加とともに上昇するのと相反する. したがって Sb_2O_3 ガラスでは融点での粘性は小さく, 鎖状構造が予想される.

(4) Sb_2O_3 ガラスおよびそれに近い組成のガラスの DTA を調べ, また 400°C で熱処理して結晶化させたものの赤外吸収スペクトルを調べて, Sb_2O_3 が結晶化する

るとまず Valentinite になることがわかった. したがって Sb_2O_3 ガラスの構造は Valentinite に近いものであることが想像される.

文 献

- 1) 今岡 稔, 山崎敏子, 窯協 73, 264 (1965).
- 2) E.Z. Kordes, *Z. physik. Chem.* 43 B, 173 (1939).
- 3) W.A. Hedden, B.W. King, *J. Am. Ceram. Soc.* 43, 387 (1960), 39, 218 (1956).
- 4) 横田良助, 中井康雄, 窯協 70, 199 (1962).
- 5) W.A. Hedden, B.W. King, J.F. Kircher, *J. Am. Ceram. Soc.* 43, 413 (1960).
- 6) W.R. Eubank, W.R. Beck, U.S.P. 2,863,782 (1958).
- 7) 無機化学全書 IV-4 Sb, 157 (1954).
- 7a) 同 154.
- 8) 桐山良一, 構造無機化学, II, 10, 37.
- 8a) 同前 I, 115.
- 9) M.J. Buerger, S.B. Hendricks, *J. Chem. Phys.* 5, 600 (1937); *Z. Krist.* 98, 1 (1938).
- 10) R.M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1621 (1923).
- 11) A. Byström, *Nature*, 167, 780 (1951).
- 12) S.V. Nemilov, *Fizika Tverdogo Tela* 6, 1375 (1964).

(1/17/1969 受付)

窒素雰囲気中 (1 atm), 1400°C~1800°C における マグネシアと炭素との反応

野 村 勁・藤井 欽二郎

(東京工業試験所)

The Reaction of Magnesia and Carbon in Nitrogen Atmosphere (1 atm) at 1400°C~1800°C

By

Kei NOMURA and Kinjiro FUJII

(Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo.)
(1-chome, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo, Japan)

The weight loss in nitrogen atmosphere of compact mixed powders of MgO and carbon at temperatures 1400°C~1800°C was followed thermogravimetrically.

At any given temperature, the reaction proceeded as a first order reaction (activation energy, 43.8 kcal/mole) in an early stage, and zero order reaction followed (53.8 kcal/mole). It is considered that the zero order reaction is the characteristic of the reaction of this system, and it will be explained as the effusion of gas evolved in the compact from the surface pores at constant rate ($1.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ at 1700°C) irrespective of mixing ratio, shaping pressure, or sample weight. The partial pressure of gas in the compact was obtained from the Knudsen effusion equation. For 1700°C, 4.24×10^{-6} atm was found, and it corresponds to the vapor pressure of MgO at the same temperature. [Recived Jan. 22, 1969]

1. 緒 言

マグネシアは高温下, 炭素によって還元されやすい. この性質を応用してマグネシアからの金属マグネシウム

の調製が試みられ¹⁾, また, 反応が可逆的であることを利用すると, 気相を経由させてマグネシアをホイスカとして育成することもできる²⁾.

反応の基礎的研究が幾つか行なわれてきた。W.T. Treadwell ら^{3), 4)}, B. Mauderli ら⁵⁾ および M. Mack⁶⁾ は上記反応のエンタルピー、平衡定数を求めており、Mack のほか B.S. Gulyantzki⁷⁾ ら および K.L. Komarek ら⁸⁾ は主として還元反応の速度論および機構を取扱った。

このような還元反応の速度論は、従来、1000°~1600°C の温度範囲で、真空ないし減圧下において検討されてきた。これに対して本実験では、1800°C まで温度範囲を拡大し、しかも常圧の窒素雰囲気中での反応速度を、主として熱天秤によって測定し、反応の巨視的な性格を把握しようとした。

- A). 1. Graphite cell holding the compact.
2. Graphite crucible surrounded by zirconia bubble insulator.
3. Lid.
4. Rhenium wire.
5. Hole for temperature measurement.
6. Movable support.
7. Quartz glass tube.
8. Induction coil.
9. Inlet for nitrogen gas.
10. Outlet for the same.

2. 実 験

2.1 装 置

高周波加熱炉と化学天秤を組合せた装置を使用した(図-1)。レニウム線(0.25 mm)を用いて、原子炉用黒鉛の試料セル(外径 16, 内径 12, 高さ 17 mm, 重さ 3.2 g)を原子炉用黒鉛の発熱容器(外径 50, 内径 17 mm, 重さ 70 g, 蓋厚 10, 蓋穴 20 mm)中に吊り下げる。発熱容器(黒鉛坩堝)には、その上部に特殊な形の黒鉛をのせて Re 線に対する MgO の蒸着を防ぐ一方、容器を金属融解用高純度アルミナ坩堝(外径 85, 内径 70, 高さ 100 mm)中に挿入し、その隙間に発泡ジルコニア粒(ジルボン)とマグネシア・セメントからなるモルタルを詰めて、容器の断熱をはかった。高周波炉は 400 kC, 容量 15 kW の外熱式のもので、約 5 kW で試料容器を 2000°C に保持できる。なお発熱容器の底から 18 mm の高さの側面に直径 5 mm の穴をあけ、Pyro-Werk 社製マイクロピロメーターにより試料セルの温度を測定できるようにした。このピロメーターの目盛補正には炉内におかれた Au, Pd, および Pt の熔融点を利用した。自動温度制御は設定値に高周波出力を合致させる方式で行ない、保持温度を設定値の $\pm 5^\circ\text{C}$ におさめた。

2.2 試 料

炭素試料としては、日本カーボン社製原子炉用黒鉛粉(200 メッシュパス、灰分 20 ppm)を使用した。一方、

- B). 1. High frequency induction furnace.
2. Thermo-balance.
3. Micro optical pyrometer.
4. Nitrogen gas bombe.
5. Voltage controller.
6. Pulse generator.
7. Bias generator.
8. Thyatron.
9. Rectifier.
10. Oscillation tube.
11. Ampere meter.
12. Volt meter.
13. Transformer.

Fig. 1. Apparatus for thermogravimetric analysis at high temperature.

- A). Sectional view of the high frequency induction furnace.
B). Diagram representing the electrical circuit for the same.

Table 1. Chemical analysis of basic magnesium carbonate used in this study (wt.%).

Fe	Ca	As	Ba	Cl	Ig. loss
0.002	—	0.0001	0.001	0.03	57.0

マグネシア試料としては国産化学社製特級塩基性炭酸マグネシウムをシリコニット電気炉で 1100°C に 3 時間煅焼した微粉 (50~100 m μ) を用いた (表-1)。

2.3 実験方法

所定の配合比に従って両成分を秤取し、瑪璃乳鉢で充分に混合してから、WC の成形型とオイルプレスにより直径 10 mm のタブレットに成形する。試料セルの中に入れ、炉内を気密にしてから常温で真空脱気し、99.999% 窒素ガスと置換する。置換後炉内をプラス圧にしながら 5 mm の上部穴を通して試料セルを天秤に接続する。窒素ガスは下方より 200 cc/min の割合で流入させ、この 5 mm の上部穴から流出させる。高周波加熱によって通電後 10 分間で設定温度に到達させる。設定温度以上にハンチングさせないよう、特に最初の 20 分間は電力供給の調整に注意を払った。

発生してくるマグネシウム蒸気は、発熱容器の蓋を通る付近で逆反応をおこし、白煙となって逃散する。この際、その一部分は Re 線にも蒸着してセルの重量測定に影響を与えるが、実験中に起こる試料セルの僅かな消耗とともに、これらの影響因子は、その実験期間中に実測された時間-重量の減量曲線に対し一定の速度で影響したと見なして補正した。試料セルは毎回新しいものを使用し、発熱容器は 2 回の実験ごとに交換した。

3. 実験結果

3.1 加熱による試料およびセルの変化

所定温度まで 10 分間で昇温させる間の試料形態の変化を知るため、原子炉用黒鉛と微粉マグネシアとの等モル混合物からなるタブレット (10 mm ϕ × 0.4 mm h) について、重量減少量、かさ比重、および線収縮率を求めた。その結果は 図-2 に示される。タブレットは、到達温度の高低にかかわらず、半径方向に収縮し高さ方向に膨脹した。この異方性のために試料体積の変化量が比較的小さくなる。所定温度に到達してからの保持期間中、反応によって重量減少をみるが、しかし、タブレットの形態変化は無視できるほどである。すなわち、タブレットの外形寸法は変らないで軽量化していく。

次に、最高 1800°C まで加熱したときの試料セル (約 3.2 g)、これを吊す Re 線 (約 1.5 g) の消耗および Re 線に対するマグネシアの蒸着量を測定した。その結果を表-2 に示す。空試験では、1700°C 加熱で Re 線の消耗は見られず、また、高純度窒素 (99.999%) の常圧雰囲気中、同一温度下、60 分間加熱してもセルの減量は 1.3 mg にとどまった。ただし、レニウム線は 1800°C で 3

1. Linear expansion (%) in the direction of height.
2. Linear shrinkage (%) in the direction of diameter.
3. Bulk density (g/cm³).
4. Weight loss (%).

Fig. 2. Thermal changes of the compacts after heating for first ten minutes at a temperature between 1400~1800°C.

Table 2. Weight loss of graphite-cell and Rhenium wire, and the weight gain due to condensation of magnesia on the wire. Cell weight 3.2 g, Re wire 1.5 g (*denotes blank test).

Temp. (°C)	Time (min)	Cell (mg)	Re-wire (mg)	Deposite of MgO on Re-wire (mg)
1600*	60	0.7	0	—
1700*	60	1.3	0	—
1400	180	5.0	1.8	
1500	180	10.0	2.1	
1600	180	5.5	0.8	
1700	180	11.2	15.8	
1800	180	17.8	14.8	

回実験を行なうと、使用に耐えないほど脆化する。これに対し、試料タブレットをセルの中に入れて加熱すると、おそらく試料との接触のために、セルに減量を生じた。一方、前述のように、反応により発生するマグネシウム蒸気は、発熱容器の蓋を通る付近で逆反応をおこし、白煙となって逃散する。この際、その一部分は Re 線に蒸着するが、その量は 1700°C 以上で十数 mg に及ぶ。これらの影響因子について、各加熱実験の終了後定量して前述 (2.3) のような補正を行なった。

3.2 反応温度および成形圧力の影響

まず、反応温度の影響を知るために、原子炉用黒鉛と微粉マグネシアとの等モル配合からなる圧縮体タブレット (成形圧 2 t/cm², 重さ約 0.5 g) を 1400°~1800°C の所定温度に 180 分間加熱保持 (昇温に要する 10 分間を含む) し、5 分ごとに重量を測定した。測定値に前述の空試験のセル消耗および Re 線へのマグネシアの蒸着の補正を施し、マグネシアの反応率と時間との関係を求め

ると図-3 のようになる。

1700°C 反応率曲線について、繰返し実験の結果を例示してあるが再現性はほぼ満足すべきものであった。

反応率曲線は初期(約 40 分間まで)において一次反応、引続き零次反応であることを示し、各反応次数の段階について、アルレニウス・プロット(図-4)を行なっ

Fig. 3. Fraction of Magnesia reacted versus time.

Fig. 4. Arrhenius plot of the reaction data.

て活性化エネルギーを算出すると、それぞれ 43.8 および 53.8 kcal/mole の値が得られた。

反応経過を観察するために、1700°C 加熱のタブレットの薄片を作製した。図-5 は 25 分後、100 分後、180 分後の顕微鏡写真を示す。粗い黒鉛は極めてこまかいマグネシアの中にうずまり、黒鉛のない部分のマグネシアは 25 分後には焼結を開始している。この段階では黒鉛粒は最初の角張った形をとどめている。100 分後になると黒鉛の周囲にはすきまができ、大きい黒鉛粒子はそのまの形をとどめているが、小さい黒鉛粒子の周囲はひろく、粒子の角張りがなくなって来ている。180 分後にはさらにこの傾向が大きくなり、大きい粒子の数が減少

1. After heating for 25 min

2. After heating for 100 min

3. After heating for 180 min

Fig. 5. Photograph of the compact (MgO : C = 1 : 1, pressure for shaping 2 ton/cm²) heated at 1700°C. The length of the segment traced in photo. is 120 μ .

し、全体に小粒子化していることがわかる。この傾向はタブレットの中心部と表面部とのいずれを問わず同一であり、また反応後の試料を化学分析すると、タブレットの中心部と表面部に差が認められず、配合時と同様であった。

上記と同一の配合物 0.5 g についてその成形圧力を手詰め(圧力 0 と表示)から 8 t/cm^2 まで変化させて得たタブレットを 1700°C に 3 時間保った場合の反応率の変化を図-6 に示した。初期段階では成形圧力の大きさの影響は少ないが、零次反応段階では成形圧力が低いほど反応速度が大きくなり、成形圧力とともにある限界に到達するらしい様子が見受けられる。

Fig. 6. Effect of shaping pressure for compact on the reaction of magnesia with carbon, at 1700°C .

3.3 試料の量および配合比の影響

原子炉用黒鉛と微粉マグネシアの等モル配合物 0.5, 0.1, 1.5 g を 2 t/cm^2 の圧力で成形し、 1700°C に処理したときの反応率を図-7 に示した。曲線の形は同様であるが、試料がふえるにつれ反応率は僅かに降下する。

一方、黒鉛とマグネシアの配合率を変化させた場合の反応率の変化を図-8 に示した。等モル配合の 0.5 g タブレットに含まれるマグネシアと同一量のマグネシアに対して、モル比で 10, 5, 2, 1, 0.5 量の黒鉛を混合し、 2 t/cm^2 の圧力で成形、 1700°C に加熱した。反応率は前述と同様にマグネシアの反応率を示している。

図から、黒鉛量の増大とともに反応速度は増大するが、特に初期反応(一次反応)の段階で影響を受けることが注目される。

3.4 零次反応段階における反応の特徴

Fig. 7. Effect of the sample size of the compact ($\text{MgO} : \text{C} = 1 : 1$, shaping pressure 2 t/cm^2) on the reaction of magnesia with carbon, at 1700°C .

Fig. 8. Effect of mole ratio of magnesia to carbon in the compact (shaping pressure 2 t/cm^2) on the reaction of both components at 1700°C .

一定の温度下 (1700°C)、零次反応段階における反応速度は、炭素富配合 (MgO 粒子周囲にある炭素量大) のタブレット試料において大きく、成形圧力を大きくした料試において(反応にあずかる粒子がより接近していると)逆に小さくなること、図-6 と 図-8 から読みとれる。この結果は、反応が、炭素とマグネシアとの間の固体反応によって律速されるという考え方を拒んでいるようである。

そこで、生成系ガスのタブレット試料内部からの流出に焦点を合せて実験データを整理してみた。いま零次反

応段階にあるタブレット試料をとり、その気孔率を p とおくと

$$p = \frac{1}{V} \left\{ V - \frac{m_1(1-\delta)}{d_1} - \left(\frac{m_2 - \frac{12}{40} m_1 \delta}{d_2} \right) \right\} \dots (1)$$

ここに、 V と δ はそれぞれの時点におけるタブレットの体積と反応率、 m_1, m_2 および d_1, d_2 はタブレット試料調整時におけるマグネシアと炭素のタブレット中の重量 (g) および両者の真比重である。

タブレット試料の任意の断面における単位面積当りの気孔の平均露出面積は $p^{2/3}$ で表わされ、また円筒状タブレット試料の下面は試料セル内部の平底に接して置かれたので、タブレット試料内部からの生成ガスが流出しうる表面孔面積 A (cm²) は次のように表わされる。ただし r および h は、零次反応段階にある測定の時点におけるタブレットの半径と高さ (cm)。

$$A = V^{-2/3} \left\{ V - \frac{m_1(1-\delta)}{d_1} - \left(\frac{m_2 - \frac{12}{40} m_1 \delta}{d_2} \right) \right\}^{2/3} \cdot (\pi r^2 + 2\pi rh) \dots (2)$$

A の算出にあたって必要な V は、前述したように通電後 10 分間で所定温度に達したら直ちに通電をやめ、冷却し、その間の永久収縮率を求めて (表-3)、これを用いて算出した (所定温度に到達してから以降の保持時間での収縮増は無視できる)。

いま、零次段階において、生成系ガスがタブレット試料内部から単位時間当りに流出する量 (mg/min) を図-6, 7 および 8 から求め、これと表面孔面積 A との関係を示すと、図-9 のようになる。1700°C において両者に直線関係が成立し、マグネシアと炭素の配合比、タブレットの成形圧および試料の量のいかに問わずタブレット表面からの生成ガスの流出線速度が一定となるこ

Fig. 9. Relation between surface pore area (calculated by eq. (2)) and rate of weight loss at 1700°C (Numerical in this figure denotes the number shown in Table 3).

とを認めた。

4. 考 察

酸化マグネシウムと炭素との反応は、以上の実験結果から、1) 反応初期における一次反応の段階、2) これに引続く、零次反応の段階、および 3) 反応末期の段階に分かれる。

1) 反応初期の段階

この段階では、マグネシア粒子と炭素粒子とが接触した状態にあるため、反応が活発であり、見掛け上一次反応として進行する。マグネシア粒子のまわりに配位する炭素の粒子数が多いほど速度定数が大となることは図-8に見られ、反応の活性化エネルギーは 43.8 kcal/mol である。

2) 零次反応の段階

初期段階を経過すると、反応速度がかなりの反応率範囲にわたって一定となる段階に入る。このことを既に Komarek⁹⁾ も観察しており、マグネシアと炭素との反応における特徴と見なすことができる。

さらに、マグネシアと炭素との混合比を 20 倍にわたって変動させ、また成形圧をゆる詰めから 8 t/cm² まで変化させた圧縮体試料について、これらの零次反応領域における反応速度を表面孔面積に関係づけると、両者は直線関係として整理され (図-9)、すなわち表面孔からのガス流出の線速度がほぼ一定であることが見出された。

Table 3. Thermal Changes of the compacts after heating for 10 minutes at 1700°C, with the exception of sample No. 10, 11, 12 and 13, which were heated at 1400, 1500, 1600 and 1800°C respectively.

No.	MgO : C	Sample before heating.			Linear shrinkage after heating.		
		Pressure for shaping (t/cm ²)	Weight (g)	Diameter (cm)	Height (cm)	Diameter (%)	Height (%)
1	1 : 1	0.5	0.5485	1.003	0.5365	14.30	- 3.54
2	1 : 1	2	0.5310	1.004	0.3910	11.08	- 7.27
3	1 : 1	8	0.5546	1.003	0.3705	9.55	- 5.83
4	1 : 1	2	1.0073	1.005	0.7503	11.77	- 5.19
5	1 : 1	2	1.5540	1.005	1.1599	12.12	-12.52
6	2 : 1	2	0.4833	1.007	0.3533	13.45	11.65
7	1 : 2	2	0.6357	1.006	0.5516	5.27	- 6.73
8	1 : 5	2	0.9534	1.007	0.6542	0	- 7.05
9	1 : 10	2	1.4829	1.007	1.0052	-0.75	- 5.65
10	1 : 1	2	0.5223	1.004	0.3849	4.56	- 2.84
11	1 : 1	2	0.5444	1.004	0.4055	6.28	- 2.87
12	1 : 1	2	0.5307	1.004	0.3917	8.94	- 7.24
13	1 : 1	2	0.5002	1.004	0.3712	12.33	- 7.64

* Minus denotes expansion.

この事実は、反応にあずかる両成分の混合比および圧密の度合にかかわらず圧縮体中でのガス圧、すなわちマグネシアと炭素との反応における生成系の圧力が見掛け上の平衡圧に達し、零次反応の段階でこの平衡圧を維持しながら表面孔という多数のオリフィスを通してガスが Knudsen セル的に流出するのではないかと予想させる。

いま、圧縮体中における生成系ガスの見掛けの平衡圧を P とおき、Knudsen effusion equation¹²⁾ が成立すると仮定すると、

$$P = \frac{v}{A} \sqrt{\frac{2\pi RT_K}{M}} \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 v は零次反応領域における減量速度 (g/sec)、 R はガス定数、 T_K は絶対温度、 M は生成ガスの平均分子量、 A は有効オリフィス面積で、この場合は (2) 式で表わされる。また、ガス流出の駆動力となっている P は、この場合圧縮体試料の内外における圧力差に相当する。

図-9 から v/A の平均値を求め、1700°C における P を計算すると 4.24×10^{-6} atm となる。この値は、Treadwell, Hartnagel⁹⁾ が求めた 1700°C における平衡圧 0.34 atm、および同温度における Coughlin⁹⁾ の測定値 0.574 atm に比べて著しく小さい。これに対し、MgO 自身の 1700°C における平衡蒸気圧は $1 \sim 3 \times 10^{-6}$ atm^{10), 11)} であるので、本実験による見掛けの平衡圧 P はこの値に近似しているといえることができる。

ちなみに 1700°C 以外の温度では、同様に図-3 と表-3 から 3.38×10^{-7} atm (1400°C)、 7.15×10^{-8} (1500)、 1.64×10^{-6} (1600)、 6.46×10^{-6} (1800) とそれぞれ計算される。

しかし、本実験の圧縮体中における見掛けの平衡圧 P が、いかなる性質のものであるか、ないしその意味づけについては今後の検討にまきたい。

3) 反応末期の段階

零次反応の段階では、試料の外形の変化はほとんど見られなかったが、末期の段階では重量減のため、その形態がしばしば崩れ、また反応速度も徐々に低下した。

5. 結 言

マグネシアと黒鉛の混合成形体を常圧の窒素雰囲気中

で一定温度に加熱し、熱天秤を用いて 1400~1800°C の範囲の重量減少を測定した。

初期段階の反応は、一次反応 (A.e., 43.8 kcal/mole) で、次いで零次反応 (A.e, 53.8 kcal/mole) に移行する。

零次反応の段階はこの系の反応を特徴づけるもので、発生したガスはマグネシアと黒鉛の配合比、成形圧、サンプルの重量などに関係なく成形体の表面の気孔から一定の流出速度により (1700°C のとき $1.3 \text{ mg/cm}^2\text{-min}$) 流出するとして説明できる。

この結果から、成形体内のガス分圧は Knudsen の流出式を使用して 4.24×10^{-6} atm (1700°C) と計算され、これは同じ温度のマグネシアの蒸気圧にほぼ等しい。

文 献

- 1) F.J. Hansgirg, *Iron Age* **152**, 56 (1943).
- 2) 河井, 野村, U.S.P. 3,314,759.
- 3) W.D. Treadwell and J. Hartnagel, Die Bildungsenergie des Magnesiumoxyds und seine Reduktion mit Kohle, *Helv. Chem. Acta*, **17**, 1372 (1934).
- 4) W.D. Treadwell, E. Moser, und W. Hemmeler. Zur Kenntnis der termischen Magnesiumgewinnung. *Ibid.* **26**, 398 (1943).
- 5) B. Mauderli, E. Moser und W.D. Treadwell. Zur Thermodynamik der Reduktion von Magnesiumoxyd mit Kohle und Calciumcarbid. *Ibid.* **27**, 105 (1944).
- 6) M. Mack, the Reaction between MgO and C. *Radex Rundschau* **13**, (1951).
- 7) B.S. Gulyanitzkii, The Mechanism of Reduction of MgO by C. *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel Tekh. Nauk* **11**, 13 (1955).
- 8) K.L. Komarek, A. Coucoulas, and N. Klinger, Reactions between Refractory Oxides and Graphite J. Elec. Chem. Soc. **111**, 7, 783 (1963).
- 9) J.P. Coughlin, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, *U.S. Bur. Mines. Bull.* **542**, XII (1954).
- 10) R.L. Altman, Vaporization of Magnesium Oxide and its Reaction with Alumina. *J. Phys. Chem.* **67**, 2, 366 (1963).
- 11) C.B. Alcock, La Vaporisation sous Vide des Oxydes Céramiques aux hautes Températures. *Bull. Soc. Franc. Ceram.* [72] 25-36 (1966).
- 12) D.A. Northrop, Vaporization of Lead Zirconate Lead Titanate Materials *J. Am. Ceram. Soc.* **51** [7] 357 (1968).

(1/22/1969 受付)