起電力法による Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 スピネル固溶体の熱力学的研究*

片山 巖** 松田敏照*** 幸塚善作**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 10 (1983), pp. 858-862

Thermodynamic Study of Spinel Type Solid Solutions of Fe_3O_4 - CoFe_2O_4
by EMF Method

Iwao Katayama**, Toshiteru Matsuda*** and Zensaku Kozuka**

Emf measurements of the following galvanic cells with $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ solid electrolyte were carried out to determine the activity of Fe_3O_4 in the spinel type solid solutions of Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 coexisting with Fe_2O_3 in the temperature range between 1100 and 1300 K in the whole composition range,

[I] $(-)\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 + \text{CaO}/\text{air}/\text{Pt}(+)$

[II] $(-)\text{Pt}/(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}, \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 + \text{CaO}/\text{air}/\text{Pt}(+)$.

The activity of Fe_3O_4 derived from the emf values showed small negative deviations from Raoult's law in the whole composition range and obeyed Henry's law in the range between $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=0$ and 0.4.

(Received June 23, 1983)

Keywords: thermodynamics, activity, spinel, ferrite, oxide solid solutions,
oxygen potential, electromotive force

I. 緒 言

AB_2O_4 の形で表わされるスピネル型結晶構造をもつ複合酸化物は数多く知られている⁽¹⁾. これらについては結晶化学的立場からも数多くの基礎的研究がなされているが, たとえば耐火物, 磁性材料, 電極材料など各方面における利用価値があるために広範囲にわたって応用研究の対象にもとりあげられている.

これらの酸化物および酸化物固溶体を作成する場合には酸素分圧などのよく制御された雰囲気が必要であり, そのためにも高温における相関係や熱力学的性質を正確に研究することは重要である.

Navrotsky と Kleppa⁽²⁾ は多数のスピネル酸化物についての生成熱を測定し, 規則性を調べている. またいくつかの系については平衡酸素分圧が実測されていて⁽³⁾, 最近ではこれらの熱力学的数値と Mössbauer などによって決定されたスピネル中の陽イオン分布との関連についても研究されている⁽⁴⁾. しかしながら特定の物質に注目するとき, データが十分揃っているとはいえない場合が少なくなく, また存在するデータの間に不一致が見られる場合⁽⁵⁾ もめづらしくない.

本研究はこれらのうちのフェライトに注目し, Fe_2O_3 相と共存する領域における Fe_3O_4 - MFe_2O_4 系の活量および平衡酸素分圧 (P_{O_2}) を求める一連の研究のうちのひとつとして

** 大阪大学工学部冶金工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学大学院生, 現在: いすゞ自動車株式会社 (Graduate Student, Osaka University, Suita. Present address: Isuzu Motors Limited, Tokyo)

* 1979 年 10 月日本金属学会名古屋大会に発表

行なわれたものであり、既報の $\text{M}=\text{Zn}^{(6)}, \text{Ni}^{(7)}, \text{Cu}^{(8)}$ について今回は Co について測定を行なった。

Fe-Co-O 3 元状態図および Po_2 についてはかなり広い組成領域にわたって高い温度で研究されている⁽⁹⁾⁻⁽¹⁵⁾。飯田⁽⁹⁾は $900\sim 1400^\circ\text{C}$ で $\text{Po}_2/\text{Torr}=10^{-4}\sim 760$ の範囲で、試料を封入したチューブ中での Po_2 の変化を調べ、 Fe-Co-O 系の状態図を作った。Carter⁽¹¹⁾は $900\sim 1300^\circ\text{C}$ において $X_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}=0\sim 0.6$ の範囲で固体電池起電力法によって酸素の解離圧を測定している。Aukrust と Muan⁽¹³⁾は熱天秤を併置したガス平衡法により、また Schmalzried と Tretjakow⁽¹⁴⁾は固体電池起電力法により、いずれも $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}$ 相と共存するスピネル相中の活量を測定している。スピネル相の関与する領域におけるこれらの研究はいずれも Po_2 が比較的低い領域での測定であり、本研究のように Fe_2O_3 相が共存する領域についての測定については飯田⁽⁹⁾が報告しているにすぎない。Roiter と Paradino⁽¹²⁾は $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ で高い Po_2 ($=0.01\sim 20\text{ atm}$) のもとで CoFe_2O_4 - Co_3O_4 系の解離圧を測定しているが CoFe_2O_4 - Fe_3O_4 の間の組成で格子定数が組成によって変化しないために測定は上述の領域に限られている。Carter⁽¹¹⁾および Schmalzried ら⁽¹⁴⁾の測定結果によれば $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}$ 相と平衡する Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 系は理想溶体の挙動をする。

Mössbauer などを用いた陽イオン分布に関する研究⁽¹⁶⁾によって Fe_3O_4 は低温では逆スピネルであり、 1450°C と高温になれば陽イオン分布はランダムになること、および CoFe_2O_4 は逆スピネル型に近い分布をしているが徐冷したものとは急冷したものとは陽イオン分布が異なることが明らかにされている。 Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} の octahedral site preference energy の値を用いて計算すると 1273 K で陽イオン分布は徐冷した試料に関する測定値に近い。現在のところ Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 全組成範囲にわたる陽イオン分布の測定はなされていないようであるが、これらのことからこの系の高温における熱力学的特性に関心がもたれる。

本研究の目的はこのスピネル固溶体中の Fe_3O_4 の活量と Po_2 とを 1273 K 近傍で精度よく求めることであり、安定化ジルコニア固体電池起電力法が用いられた。

II. 実験方法

試料：市販の CoO 粉末 (純度 99% up) と Fe_2O_3 粉末 (純度 99% up) とをモル比で 1:1 になるように秤量し、メノウ乳鉢内で十分混合し、 $4\times 10^7\text{ kg/m}^2$ で圧粉しペレットを作成した。これをジルコニア製タンマン管に入れ、石英管中に真空封入 (約 $1.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$) し 1253 K , 432 ks の熱処理を行ない CoFe_2O_4 を作成した。同様の方法により、99.5% 純度の Fe 粉末と Fe_2O_3 粉末とを用いてあらかじめ作成した Fe_3O_4 と、上述の CoFe_2O_4 とを所定のモル比に混合圧粉し、ジルコニアアルツボ中に入れ石英管中に真空封入し、 1253 K 432 ks の熱処理を行なってスピネル固溶体

$(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ を作成した。これを測定極とするために各組成でスピネル固溶体と Fe_2O_3 のモル比がほぼ 2:1 になるように秤量し混合した。 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 極は Fe_3O_4 の作成の場合と同様の方法で Fe 粉末と Fe_2O_3 粉末とから作成した。それぞれの熱処理を終ったところで X 線ディフラクトメータによって所定の相以外は存在しないことを確認して試料として使用した。

装置および操作：本実験で用いられた電池は

で表わされる。電池の構成ならびに装置については前報⁽⁸⁾で詳しく述べているので概略のみを示すことにする。

CaO で安定化されたジルコニア固体電解質の一端閉管 (外径 8 mm, 内径 5 mm, 長さ 300 mm) の外側先端付近に白金ペーストを塗布し焼きつけておき、内側底部に測定極を入れタッピングする。その上から内部に白金線を固定したアルミナ管で押しつける。これは起電力測定のリードとして用いるものであり、測定極上部のデッドスペースを小さくする役目と、固体電解質と測定極との接触をよくする役目をしている。ジルコニア一端閉管上部にとりつけられたガラスキャップは上述のアルミナ管をスプリングで押しつけられるように作られていて、さらにリード線の取り出し、ジルコニア管内の真空引きとアルゴン置換ができるようになっている。参照極としてはジルコニア管の外側の白金ペーストの上に巻きつけられた白金線近傍に内径 5 mm のアルミナ管を用いて $5\times 10^{-6}\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ の空気を送った空気・白金極を用いた。

測定極 (試料) のはいったジルコニア管内を $1.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 程度の真空にしたのち洗浄乾燥したアルゴンガスを満たしてカンタル線抵抗炉により加熱する。温度は Pt-Pt-Rh 熱電対と自動温度調節計を用いて所定の温度に $\pm 1\text{ K}$ の範囲で保持した。セルの起電力はデジタルボルトメータ (内部抵抗 $\geq 1000\text{ M}\Omega$) で測定した。

III. 結果と考察

本研究では上で述べたように固体電解質として長いジルコニア一端閉管を用いることにより実験操作を簡略化し、さらに Fe_3O_4 , Fe_2O_3 極が温度変化に対して平衡に到達しにくいことを考慮して、空気・白金極を用いて、平衡起電力に達するまでの時間を短くし、平衡起電力の判定が容易にできるようにした。

セル [I] の平衡起電力は最初の設定温度に達してから約 86.4 ks で得られ、つぎの温度に設定すると昇温の場合 7.2~18 ks で、降温の場合 18~36 ks で得られた。セル [II] においては Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 ⁽⁶⁾, $-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ⁽⁷⁾, $-\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ⁽⁸⁾ に比べて短かい時間で平衡起電力が得られた。

得られた起電力 (E) と温度 (T) との関係を図 1 に示

Fig.1 Temperature dependence of the E.M.F. of the cell; (—) Pt/(Fe₃O₄)_x(CoFe₂O₄)_{1-x}, Fe₂O₃/ZrO₂+CaO/air/Pt(+).

Table 1 Standard free energy change of the reaction 4Fe₃O₄(s) + O₂(g) = 6Fe₂O₃(s).

Blumenthal and Whitmore ⁽¹⁷⁾	
$\Delta G^\circ/J = -434550 + 296.17T/K \pm 3560$	(1089-1321 K)
Charette and Flengas ⁽¹⁸⁾	
$\Delta G^\circ/J = -494105 + 283.37T/K \pm 510$	(973-1373 K)
Moriyama, Sato, Asao and Kozuka ⁽¹⁹⁾	
$\Delta G^\circ/J = -518816 + 300.07T/K$	(973-1373 K)
Bryant and Smeltzer ⁽²⁰⁾	
$\Delta G^\circ/J = -501439 + 289.57T/K \pm 1320$	(1060-1323 K)
Saito, Nishimura, Sakamoto, Yamamura and Iwano ⁽²¹⁾	
$\Delta G^\circ/J = -494674 + 285.17T/K$	(1073-1343 K)
This work	
$\Delta G^\circ/J = -496400 + 284.97T/K \pm 630$	(1106-1306 K)

す。Fig.1 より、いずれの組成についても E と T はよい直線関係がなりたっていることがわかる。図中の直線はそれぞれの組成のデータについて最小二乗法で処理して得られたものである。また印の違いは実験ランが異なっていることを示している。このことからデータの再現性もよいことがわかる。Fig.1 の $X_{Fe_3O_4}=1$ の測定値はセル[I]から得られたものである。Fe₃O₄, Fe₂O₃ 極の示す酸素分圧は固体電池起電力法を用いて Table 1 に示された研究者により測定されているが、酸化物中の物質移動が遅いために平衡到達の判定がむずかしく、特に降温のさいにその傾向が著しいことがわかっていて、本研究では空気・白金極を参照極として用いているが、その長所として酸素分圧が固定されているため被測定極の平衡に到達する様子が明らかになること、データ処理に他のデータが不要なことが挙げられる。欠点としてはセル[I]のような酸化物の酸素分圧を測定する場合に起電力の温度依存性が大きくなりエントロピ

一項、エンタルピー項に誤差を含み易くなること、セルの起電力が大きくなることなどがある。

セル[I]についての測定によって

$$\begin{aligned} E/mV &= \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(\text{in air})/P^0}{P_{O_2}(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3)/P^0} \\ &= 1286 - 0.772 T/K \pm 1.6 \end{aligned} \quad (1)$$

および

に対して

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ/J &= -496400 + 284.9 T/K \pm 630 \\ &\quad (1106 \sim 1306 \text{ K}) \end{aligned} \quad (3)$$

が得られた。ただし E : 起電力, R : ガス定数 ($8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T : 温度 (K), F : ファラデー定数 (96485 C mol^{-1}), P_{O_2} : 酸素分圧, P^0 : 標準圧力 (101.325 kPa), ΔG° : 自由エネルギー変化。

本研究結果は Ni, NiO を参照極とした Charette と Flengas⁽¹⁸⁾, 斎藤⁽²¹⁾および Cu, Cu₂O を参照極とした Bryant と Smeltzer⁽²⁰⁾の結果とよい一致を示している。金属・金属酸化物を参照極に用いた場合、参照極自体に含まれる ΔG° の不正確さがセルの起電力測定値のバラツキ以外に誤差として含まれることになり、先にも述べたような欠点も存在するが、空気・白金極の方が便利の場合もある。式(2)で表わされる反応については本研究よりもかなり高い温度で Darken と Gurry⁽²²⁾が一定温度に保った凝縮相に所定の組成のガスを流し平衡に到達せしめ試料を焼入れて組成を決めるという方法で、また Salmon⁽²³⁾は高温でこの系の解離酸素圧を直接測定している。1375 K における Salmon の値は本研究結果と非常によい一致を示している。一方 Richardson と Jeffes⁽²⁴⁾および Elliott と Gleiser⁽²⁵⁾の集録値は本研究結果をはさんでそれぞれ上下に 6.3 kJ および 8.4 kJ 程度一様にずれていて ΔG° 対 T のプロットでほぼ平行な 2 つの直線になっている。

セル[I], [II] から得られた起電力と温度との関係を最小二乗法によって処理して得られた結果を Table 2 に示す。スピネル固溶体中の Fe₃O₄ の活量 $a_{Fe_3O_4}$ は

$$-E = -(E_1 - E_2) = \frac{RT}{F} \ln a_{Fe_3O_4} \quad (4)$$

Table 2 Temperature dependence of the emf of the cell, (—) Pt/(Fe₃O₄)_x(CoFe₂O₄)_{1-x}, Fe₂O₃/ZrO₂+CaO/air/Pt(+).

$x_{Fe_3O_4}$	E_2/mV
0.1	$1350 - 1.0337T/K \pm 1.7$
0.2	$1248 - 0.8947T/K \pm 2.1$
0.3	$1219 - 0.8367T/K \pm 3.2$
0.4	$1244 - 0.8307T/K \pm 1.9$
0.5	$1280 - 0.8357T/K \pm 1.4$
0.6	$1269 - 0.8067T/K \pm 1.0$
0.7	$1273 - 0.7937T/K \pm 2.3$
0.8	$1276 - 0.7867T/K \pm 1.8$
0.9	$1279 - 0.7757T/K \pm 1.2$
1.0	$E_1/mV = 1286 - 0.772T/K \pm 1.6$

Table 3 Thermodynamic values of Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 spinel type solid solutions coexisting with Fe_2O_3 at 1223 K.

$X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$	$\Delta\bar{G}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta\bar{G}_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^{\text{ideal}}/\text{kJ mol}^{-1}$
0.1	0.089 ± 0.004	0.904	-24.6	-1.03	-3.39	-3.31
0.2	0.169 ± 0.006	0.810	-18.1	-2.14	-5.33	-5.09
0.3	0.252 ± 0.012	0.710	-14.0	-3.48	-6.64	-6.21
0.4	0.342 ± 0.012	0.602	-10.9	-5.16	-7.46	-6.84
0.5	0.455 ± 0.013	0.478	-8.01	-7.50	-7.76	-7.05
0.6	0.573 ± 0.015	0.360	-5.66	-10.39	-7.55	-6.84
0.7	0.693 ± 0.026	0.253	-3.73	-14.0	-6.81	-6.21
0.8	0.773 ± 0.026	0.180	-2.62	-17.4	-5.58	-5.09
0.9	0.904 ± 0.024	0.076	-1.03	-26.2	-3.55	-3.31

の関係から算出される。ここで E_1, E_2 はそれぞれセル [I] と [II] の起電力を表す。 Fe_3O_4 の活量の基準状態は Fe_2O_3 と共存する Fe_3O_4 である。式 (4) から $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ を算出し、 $a_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$ はその結果を用いて α 関数を利用した Gibbs-Duhem の図式積分を行なうことにより算出できる。一例として 1223 K における値を Table 3 に示す。Table 3 を図示すると容易にわかるように $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ は全組成範囲にわたって Raoult 則からわずかに負に偏倚し、 $X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=0$ から 0.4 までの間ではほぼ Henry 則に従う。なお $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ の誤差はセル [I] および [II] の起電力の誤差が和の形で効くと仮定して算出した。

本研究結果と比較しうるのは飯田⁽⁹⁾の研究のみである。1223 K における解離圧を彼の論文の図から読みとり

$(1/4) \ln \{ (P_{\text{O}_2}(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3)/P^0) / (P_{\text{O}_2}(\text{spinel}, \text{Fe}_2\text{O}_3)/P^0) \} = \ln a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ の関係から $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ を算出すると

$$X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.25, 0.499, 0.751, 0$$

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.329, 0.379, 0.541, 1$$

となり本研究結果とかなり異なった値が得られた。彼の用いた実験方法では P_{O_2} が低いところで精度が出にくいという実験の困難さによるものと思われる。彼の論文にも述べられているように温度の高いところでは Darken らのデータともよい一致を示していることや、 P_{O_2} の高い領域では本実験結果ともかなり近い値を示していることから P_{O_2} の低いところでのデータが不確かになっているものと思われる。

(Fe, Co)O 相と平衡する Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 スピネル相中の P_{O_2} の測定で Carter⁽¹¹⁾ および Schmalzried ら⁽¹⁴⁾ は起電力法によって異なる組成範囲について測定し、お互に補い合うことができるほどよく対応した結果を得ている。これらの結果によれば全組成にわたりほぼ理想溶体的挙動をする。Jacob と Alcock⁽²⁶⁾ が用いた陽イオン分布を表すパラメータおよび Dunitz と Orgel⁽²⁷⁾ によるイオンの octahedral site preference energy の値を用いると Fe_3O_4 のモル分率と温度を指定すればスピネル固溶体中の陽イオン分布と固溶体の生成自由エネルギーが算出できる。その計算結果から Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 系は理想溶体の挙動をすることが導かれた。一方 Aukrust ら⁽¹³⁾ による $\text{FeO}_{1.33}$ - $\text{CoO}_{1.33}$ 固溶体中の活量測定の結果、 $\text{FeO}_{1.33}$ の活量は全組成範囲

Fig.2 Equilibrium oxygen pressures for the coexistence of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 spinel type solid solutions at 1123, 1223 and 1323 K.

にわたり Raoult 則から大きく負に偏倚している。これらの差異は擬 2 元系のどの成分を活量 1 としてとっているかによって異なるものと思われ、組成幅の広い系ほど活量の形状が変化するものと考えられる。

Fig.2 に Fe_2O_3 と共存する Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 スピネル固溶体の P_{O_2} の組成依存性を示す。図中▲印および⊕印は 1323 K と 1223 K における飯田⁽⁹⁾の測定値を表わしている。先にも述べたように P_{O_2} の高い側で本研究とかなりよい一致が得られている。

IV. ま と め

空気・白金極を参照極とした固体電池起電力法により 1100~1300 K の温度範囲で Fe_2O_3 が共存する Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 スピネル固溶体の全組成範囲にわたり起電力を測定し、その結果から平衡酸素分圧および固溶体中の Fe_3O_4 の活量を算出した。 $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ は全組成範囲にわたり Raoult 則からわずかに負に偏倚し、 $X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=0 \sim 0.4$ で Henry 則に従うことがわかった。

文 献

- (1) たとえば, N.N.Greenwood: *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Butterworth & Co. Ltd., (1968); イオン結晶, 伊藤, 田巻 訳, 培風館, (1974).
- (2) A.Navrotsky and O.J.Kleppa: J.Inorg. Nucl. Chem., **29** (1967), 2701; **30** (1968), 479. F.Müller and O.J.Kleppa: *ibid.*, **35** (1973), 2673.
- (3) たとえば, Ю.Д.Третьяков: Термодинамика Ферритов, Издательство «Химия» Ленинградское Отделение, (1967); H.Schmalzried: Z. Phys. Chem. N.F., **25** (1960), 178; Yu. D. Tretyakov und H.Schmalzried: Ber.Buns.Phys. Chem., **69** (1965), 396 など.
- (4) たとえば, A.Petric, K.T.Jacob and C.B.Alcock: J.Amer. Ceram. Soc., **64** (1981), 632.
- (5) たとえば, K.T.Jacob: Trans. Indian Inst. Metals, **32** (1979), 470; I.Katayama, N.Kemori and Z.Kozuka: J.Chem. Thermodyn., **11** (1979), 757; I.Katayama, A.Iseda, N.Kemori and Z.Kozuka: Trans. JIM, **23** (1982), 556.
- (6) 片山 巖, 柴田 純, 青木松秀, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **40** (1976), 932; Trans. JIM, **18** (1977), 743.
- (7) I.Katayama, Y.Watanabe and Z.Kozuka: Trans. JIM, **20** (1979), 593.
- (8) I.Katayama, T.Matsuda and Z.Kozuka: Technol. Rept. Osaka University, **30** (1980), 385.
- (9) S.Iida: J.Phys. Soc. Japan, **11** (1956), 846.
- (10) J.Smiltens: J.Amer. Chem. Soc., **79** (1957), 4881.
- (11) R.E.Carter: J.Amer. Ceram. Soc., **43** (1960), 448.
- (12) B.D.Roiter and A.E.Paradino: J.Amer.Ceram. Soc., **45** (1962), 128.
- (13) E.Aukrust and A.Muan: Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 1395.
- (14) H.Schmalzried und J.D.Tretjakow: Ber. Buns. Phys. Chem., **70** (1966), 180.
- (15) B.Touzelin: J.Less-Common Metals, **77** (1981), 11.
- (16) G.A.Sawatzky, F.van der Woude and A.H.Morrish: J.Appl. Phys., **39** (1968), 1204; Phys. Rev., **187** (1969), 747; C.D.Spencer, R.A.Smith and R.P.Stillwell: J.Phys. Chem. Solids, **39** (1978), 103; C.C.Wu and T.O.Mason: J.Amer. Ceram. Soc., **64** (1981), 520.
- (17) R.N.Blumenthal and D.H.Whitmore: J.Amer. Ceram. Soc., **44** (1961), 508.
- (18) G.C.Charette and S.N.Flengas: J.Electrochem. Soc., **115** (1968), 796.
- (19) J.Moriyama, N.Sato, H.Asao and Z.Kozuka: Mem. Faculty of Engineering Kyoto University, **31** (1969), 253.
- (20) P.E.C.Bryant and W.W.Smeltzer: J.Electrochem. Soc., **116** (1969), 1409.
- (21) 斎藤安俊, 西村光平, 坂本 功, 山村 力, 岩野義彦: 粉体および粉末冶金, **18** (1972), 229.
- (22) L.S.Darken and R.W.Gurry: J.Amer. Chem. Soc., **68** (1946), 798.
- (23) O.N.Salmon: J.Phys. Chem., **65** (1961), 550.
- (24) F.D.Richardson and J.H.E.Jeffes: J.Iron Steel Inst. (London), **160** (1948), 201.
- (25) J.F.Elliott and M.Gleiser: *Thermochemistry for Steelmaking*, Addison Wesley. Publ.Co., Reeding, Mass., (1960).
- (26) K.T.Jacob and C.B.Alcock: Met. Trans. B, **6B** (1975), 215; J.Solid State Chem., **20** (1977), 79.
- (27) J.D.Dunitz and L.E.Orgel: J.Phys.Chem.Solids, **3** (1957), 318.