

塩化ジルコニウム (IV) からの炭化ジルコニウム粉末の 合成に及ぼす還元金属の影響

池田 勉・森 忠芸・飯田武揚・三田村 孝

(埼玉大学 工学部 応用化学科)

アルゴン流通下 (150~200 ml/min), 300°~1100°C の温度範囲で化学量論比の塩化ジルコニウム (IV), 炭素源として活性炭を, 還元金属として Al 粉末及び Mg 粉末を用いて, 効果を調べた. Zn では ZrC を合成できなかった. ZrCl₄-Al-C 系では 500°~1000°C で Al₃Zr の合金が生成し炭化は 800°C 以上で進み, 1100°C で ZrC のみとなったが結晶性はよくなかった. また, 1100°C, 1 h 反応での ZrCl₄ の昇華損失は 65.5% に達した. これに対して, ZrCl₄-Mg-C 系では 500°C 以上で ZrC が生成した. この場合, 500°~700°C で Zr が, 400°~1000°C で MgCl₂ が観察された. また原料中の微量の酸素により, 400°C 以上で MgO が 800°C 以上で ZrO₂ が生成した. そこで Mg の混合比を化学量論比の 1.5 倍にしたところ, ZrO₂ は認められず, 逆に, ZrC 及び MgO 量が増加した. 反応生成物を 1 N 塩酸で洗浄処理したところ, MgO 及び MgCl₂ は除去され, 800°C 以上で ZrC 単相となった. 1100°C, 1 h 反応で得られた ZrC は微粉末 (粒径 0.1~0.3 μm) で, 格子定数 $a=4.686 \text{ \AA}$, 結晶子径は 159 Å であった. またこのときの ZrCl₄ の昇華損失は 0.2% であった. 以上のことから, 還元金属として Mg が有効であることが分った. (1984年2月23日受付)

Effect of Reducing Metal on Preparation of Zirconium Carbide Powder from Zirconium Chloride (IV)

Tsutomu IKEDA, Tadaaki MORI, Takeaki IIDA and Takashi MITAMURA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University)
(255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338)

The preparation of ZrC powder from ZrCl₄ and C with a stoichiometric amount of reducing metal has been investigated from 300° to 1100°C under an argon flow (150-200 ml/min). Activated carbon was used as the carbon source and the influences of Al and Mg metals were examined. Zinc, as a reducing metal, was entirely ineffective in this reaction. In the ZrCl₄-Al-C system, the formation of Al₃Zr alloy was observed from 500° to 1000°C, and the carburization proceeded above 800°C, but the evaporation loss of ZrCl₄ was about 65% after 1100°C-1 h heating. On the other hand, in the ZrCl₄-Mg-C system, ZrC was formed above 500°. In this reaction, the formation of Zr metal from 500° to 700°C and of MgCl₂ from 400° to 1000°C was observed. Due to some amount of oxygen contained in the raw material, MgO and ZrO₂ were obtained above 400°C and 800°C, respectively. At the Mg/ZrCl₄ molar ratio of 3 (1.5 times the stoichiometric ratio), ZrO₂ was not observed and an increase in ZrC and MgO was observed. MgO and MgCl₂ were removed by washing the product in 1 N HCl solution, and the product obtained from the carburization of ZrCl₄ above 800°C was the single phase of ZrC. ZrC powder whose particle size ranged from 0.1 to 0.3 μm with the lattice constant of $a=4.686 \text{ \AA}$ and the crystallite size of 159 Å, was obtained by 1100°C-1 h heating, and the evaporation loss of ZrCl₄ was 0.2%. The results showed that Mg is effective as a reducing agent.

[Received February 23, 1984]

Key-words : Preparation, ZrC powder, ZrCl₄, Halogenide process, Reducing agent, Magnesium, ZrCl₄-Mg-C system, ZrCl₄-Al-C system

1. 緒 言

炭化ジルコニウム (以下 ZrC とする) は, 高融点 (3420°C), 高硬度 (微小硬度; 2600 kg/mm²) を有し, また化学的にも安定で, C/Zr 比に応じた熱伝導性及び電導性をもつため¹⁾, 各種の切削材料のほか, 今後電子材料等への応用が期待される. 出発原料に塩化ジルコニウム (IV) (以下 ZrCl₄ とする) を用いた気相からの ZrC の析出としては, ZrCl₄-H₂-CH₄ 系で, Hollabaugh らによる ThO₂ 上への被覆²⁾, 玉利らによるムライト管上での結晶成長³⁾等の報告がある. また, Burgers らは ZrCl₄ の熱分解により炭素フィラメント上に ZrC の被膜を得た⁴⁾.

著者らは, これまで還元金属存在下でハロゲン化合物法により, 種々の遷移金属炭化物 (TiC⁵⁾, NbC⁶⁾) 粉末の合成について報告してきた. 本研究では ZrCl₄ からの ZrC 粉末の合成を試み, その生成条件及び反応過程を検討した. 還元金属としてはアルミニウム, マグネシウム (以下 Al 及び Mg とする) 粉末を用いて比較検討した.

図 1 に 400~1400 K の温度範囲で還元金属 (Al 及び Mg) 存在下での塩化ジルコニウムからの ZrC の生成反応についての標準自由エネルギー変化 (ΔG°)⁷⁾ を示す. これによるといずれの系も自発的な反応の進行が可能であり, 還元力は Al に比べ Mg の方が大きい. また, ジ

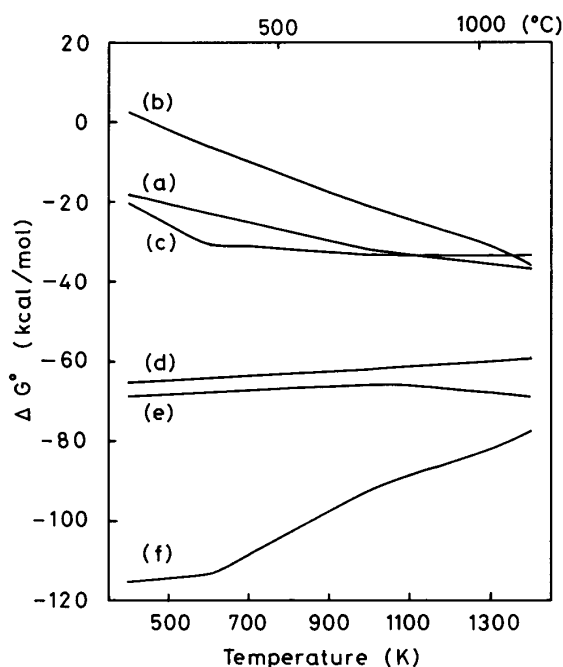


Fig. 1. Standard free energy change of formation for ZrC from zirconium chloride in presence of metals.

- (a) $\text{ZrCl}_2 + 2/3 \text{Al} + \text{C} = \text{ZrC} + 2/3 \text{AlCl}_3$,
 (b) $\text{ZrCl}_3 + \text{Al} + \text{C} = \text{ZrC} + \text{AlCl}_3$,
 (c) $\text{ZrCl}_4 + 4/3 \text{Al} + \text{C} = \text{ZrC} + 4/3 \text{AlCl}_3$,
 (d) $\text{ZrCl}_2 + \text{Mg} + \text{C} = \text{ZrC} + \text{MgCl}_2$,
 (e) $\text{ZrCl}_3 + 3/2 \text{Mg} + \text{C} = \text{ZrC} + 3/2 \text{MgCl}_2$,
 (f) $\text{ZrCl}_4 + 2 \text{Mg} + \text{C} = \text{ZrC} + 2 \text{MgCl}_2$

ルコニウム塩化物の中では ZrCl₄ が有利であることが分かる. そこで本研究では ZrCl₄, 炭素及び還元剤 (Al 及び Mg) の反応により ZrC 粉末の合成反応について検討した.

2. 実験方法

試料としては市販の ZrCl₄ (高純度化学研究所製, 99.99%) と還元金属粉末 (福田金属箔粉工業製, Al: スタンプ法 99.9%, Mg: 粉砕法 99% 以上) 及び炭素源として活性炭 (和光純薬製 99.9%) を用い, いずれも粒度 200 メッシュ以下にそろえ, 十分にアルゴンガス置換したグローブボックス内で混合して出発試料とした. 試料混合比は図 1 に示した (c) 式及び (f) 式に従い, モル比で, ZrCl₄:Al:C=3:4:3, ZrCl₄:Mg:C=1:2:1 とした. また Mg を用いた系では Mg 添加量を変化させてその影響を調べた.

グローブボックス内で出発試料約 0.5 g を反応ポート (黒鉛製, 10×13×65 mm, 厚さ 1 mm) にゆるく充てんした. Mg を用いる場合は反応が激しいため, 内容物が飛散しないように穴をあけたふた (黒鉛製, 10×65×1 mm, 穴の径 3 mmφ, 2 か所) をゆるくかぶせた. 重量減少率を測定する場合は, ポートの重量をあらかじめ計り, ポートごと試料を精ひょうして初重量とした. これを透明石英製反応管 (内径 30 mmφ, 長さ 450 mm) 内に装てんし, 合成装置⁸⁾に接続した. 反応系内の排気及び精製アルゴンガス置換を数回繰り返した後, 副生成物の除去のためにアルゴンガスを常圧で流通させた. アルゴンガスの精製は, 脱酸素用の活性化銅管 (160°C に加熱), 乾燥用の塩化カルシウム管及びゼオライト管を用い, ガス流量は 150~200 ml/min とした. この状態で所定の温度に昇温しておいた電気炉 (カンタル線抵抗加熱型管状炉, 内径 35 mmφ, 炉長 300 mm) を移動させ, 反応を開始した. 所定時間経過後, 電気炉を戻してから反応管を室温まで水で急冷して反応を終了した. 反応後の試料重量はポートごと生成物をひょう量して求めた. 各条件で得られた生成物については X 線回折試験 (理学電機製, DS 型 X 線回折装置) による同定, 定量, 格子定数及び結晶子径の測定, 走査型電子顕微鏡 (島津製作所製, EMX-SM) による表面観察を行い, また示差熱重量分析 (理学電機製, Thermoflex) により各反応の解析を行った. X 線回折による測定では ZrCl₄-Mg-C 系の生成物の定量は, Al (純度 99.9%) を, ZrCl₄-Al-C 系では, Si (純度 99.9%) を用い, また格子定数, 結晶子径の測定には Si を用いて, いずれも内部標準法により行った. 生成した ZrC の結晶子径は Sherrer の式を用いて計算した⁹⁾. ZrCl₄ の昇華損失の算出は蛍光 X 線分析 (理学電機製, DS 型蛍光 X 線分析装置) によって行った. 出発試料及び反応生成物をそれぞれひょう量

し、得られた生成物約 20 mg (精ひょう) を白金るつばに入れ、これを空气中 1000°C、1 h 加熱酸化させた。冷却後、これに濃硫酸 9 ml 及びフッ酸 3 ml を加え、砂浴中、ガスバーナーで加熱溶解させ、これを蒸留水で 50 ml に希釈後、蛍光 X 線分析で Zr 元素を定量した¹⁰⁾。出発試料中の Zr 元素量は計算により求めた。Zr の標準試料としては酸化ジルコニウム粉末 (東洋曹達製, 99.9%) を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 ZrC 粉末の合成に及ぼす還元金属の影響

神山らの ZrCl₄ からの ZrN 粉末の合成に関する研究⁸⁾では還元金属として Al, Mg 及び Zn が用いられ、このうち Al 還元が最も有効であり、また Zn による還元では ZrN を合成できないことが報告された。そこで本研究では、この 3 種の還元金属を用いて ZrC の合成を試みた。しかしここでも Zn (福田金属箔粉工業製, 噴霧法 99.8%) の還元によって ZrC を合成することはできなかった。したがって以下 Al 及び Mg 還元について報

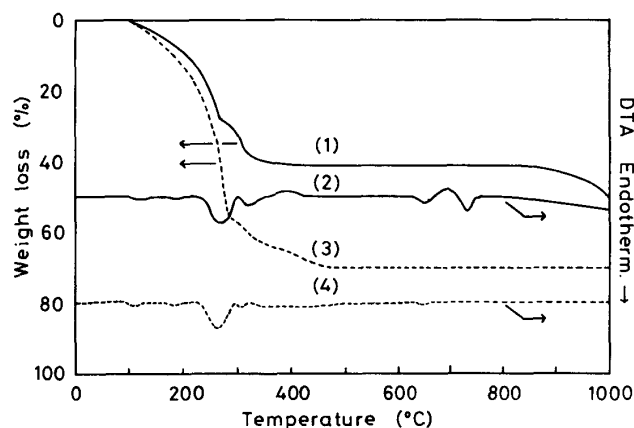


Fig. 2. TG-DTA curves for ZrCl₄-Al-C and ZrCl₄-Mg-C systems heated at 10 K/min in Ar. (1), (2) : ZrCl₄-Mg-C system, (3), (4) : ZrCl₄-Al-C system

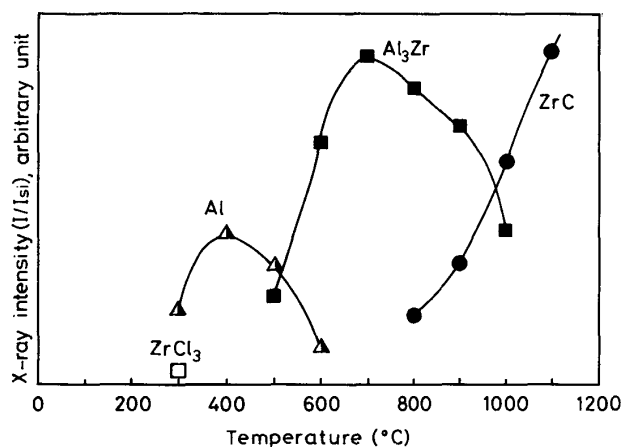


Fig. 3. Variation in relative amounts of products from ZrCl₄, Al and C (3 : 4 : 3, molar ratio) with temperature for reaction for 1 h.

告する。

図 2 に ZrCl₄-Mg-C 系及び ZrCl₄-Al-C 系の示差熱分析 (TG-DTA) の結果を示す。アルゴンガス流通下定速昇温 (10 K/min) により室温から 1000°C まで測定した。Mg 系及び Al 系ともに 200°C~300°C にかけて吸熱を伴った大きな重量減少を示した。その後、Mg 系では 350°C 付近からほぼ一定になるのに対して、Al 系では 500°C 付近まで徐々に重量減少を示した。また、Mg 系は 800°C 以上でも再度重量減少を示した。

ZrCl₄-Al-C 系及び ZrCl₄-Mg-C 系, 1 h 反応の生成物を X 線回折試験で定量した結果を図 3 及び図 4 に示す。反応温度は 300°C~1100°C の範囲である。Al 還元では 300°C 反応で ZrCl₃ が微量ながら確認されたが、ZrCl₄ は確認されなかった。400°C 反応では還元反応により生成した ZrCl₃ が、ZrCl₄ と ZrCl₂ に不均化するが、ZrCl₄ は昇華し、ZrCl₂ は検出感度以下になったために、ジルコニウム塩化物は確認されなかったと考えられる。500°C 反応より Al-Zr 合金相 (Al₃Zr) が生成し、700°C 反応で生成物は合金相のみとなった。ZrC は 800°C 以上の反応で生成し、1100°C 反応で単相となった。Mg 還元では Al 還元同様、300°C 反応で ZrCl₃ が

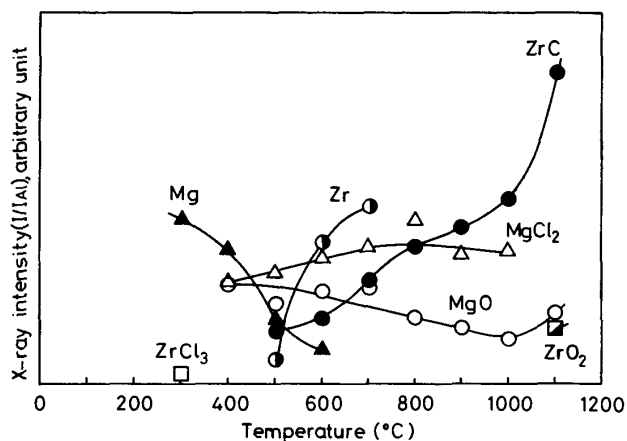


Fig. 4. Variation in relative amounts of products from ZrCl₄, Mg and C (1 : 2 : 1, molar ratio) with temperature for reaction for 1 h.

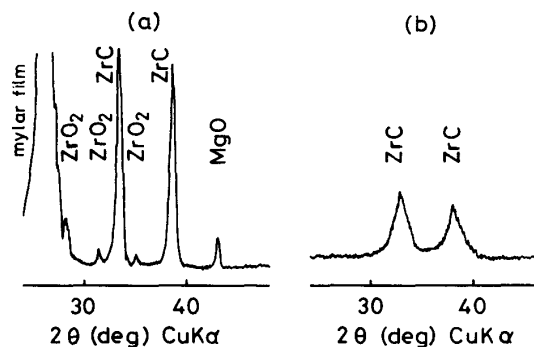


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of reaction products (a) ZrCl₄, Mg and C (1 : 2 : 1, molar ratio) and (b) ZrCl₄, Al and C (3 : 4 : 3, molar ratio) at 1100°C for 1 h.

微量確認された。副生成物の $MgCl_2$ は $400^\circ C$ 反応より見られた。金属 Zr は $500^\circ C$ 反応より生成し、 $700^\circ C$ 反応まで急激に増加したが、 $800^\circ C$ 以上の反応ではみられなかった。 ZrC も金属 Zr 同様 $500^\circ C$ 以上の反応で生成した。 $1100^\circ C$ 反応では、 $MgCl_2$ は認められず、 ZrC のほかに MgO 及び ZrO_2 が残留した。

$ZrCl_4$ - Mg - C 系及び $ZrCl_4$ - Al - C 系の $1100^\circ C$, 1 h 反応の生成物の X 線回折図の一例を図 5 に示す。Mg 還元では不純物として MgO 及び ZrO_2 が存在するものの、 ZrC は非常に結晶性が良かった。一方 Al 還元では、 ZrC は単相であるが、かなり結晶性が悪かった。

次に、各反応において $ZrCl_4$ の昇華が認められたため、出発試料中に含まれる Zr 元素量を計算により、反応生成物中に含まれる Zr 元素量を蛍光 X 線分析により求め、そこから $ZrCl_4$ の昇華損失率を算出した。結果を図 6 に示す。反応は $500^\circ \sim 1100^\circ C$, 1 h 反応とした。Mg, Al 還元ともに反応温度が上昇するに従って、 $ZrCl_4$ の昇華損失率は減少した。これは反応温度の上昇に伴う、加熱速度の増加に起因すると解釈することができる。そこで、反応と同様の条件下で熱電対を反応ポート中の試料充てん位置に接触させて、昇温速度を測定した。温度はどれも $400^\circ C$ まで、それぞれ定速度で上昇し、その後徐々に昇温速度を落とし、所定温度に達した。 $400^\circ C$ までの昇温速度は $500^\circ C$, $700^\circ C$, $900^\circ C$ 及び $1100^\circ C$ 反応で、それぞれ $3.1^\circ C/s$, $7.3^\circ C/s$, $14.8^\circ C/s$, $30.8^\circ C/s$ であった。 $1100^\circ C$ 反応での $ZrCl_4$ の昇華損失率は Mg 還元では 2.5%, Al 還元では 65.5% となった。また Al 還元において反応ポートにふたを用いなかったが、このことによる昇華損失率への影響は認められなかった。このことから還元金属としては Al より Mg の方が有効であることが分った。したがって、以下

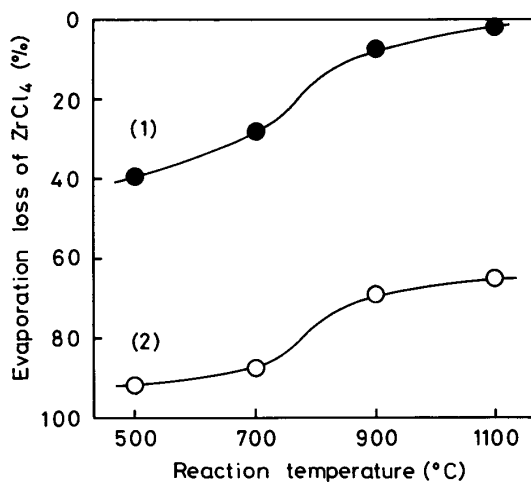


Fig. 6. Relationship between evaporation loss of $ZrCl_4$ and reaction temperature in the reaction of the systems. (1) $ZrCl_4$ - Mg - C (1:2:1, molar ratio) and (2) $ZrCl_4$ - Al - C (3:4:3, molar ratio). Holding time: 1 h

$ZrCl_4$ - Mg - C 系について考察する。

3.2 ZrC の合成に及ぼす Mg 添加量の影響

$ZrCl_4$ - Mg - C 系について反応温度 $800^\circ C$, 5~480 min の生成物を X 線回折試験で定量した結果を図 7 に示す。 ZrO_2 が反応開始後 5 min で既に生成し、60 min で消滅することが確認されたが、これは $ZrCl_4$ の昇華によって残留した未反応 Mg が ZrO_2 を還元したためと考えられる。そこで Mg の混合比の影響を調べた。図 4 より $1100^\circ C$, 1 h で ZrO_2 が生成していることから、 ZrO_2 の生成量が多く、しかも反応途中と考えられる $1000^\circ C$, 30 min で Mg の混合比を化学量論比の 0.8~1.5 倍として反応を行った。得られた生成物の X 線回折図を図 8 に、それを定量した結果を図 9 に示す。 ZrC , $MgCl_2$ 及び MgO は Mg 比の増加に伴って増加した。 ZrO_2 は逆に減少していき、Mg 1.5 倍量においては確認されなかった。また、Mg 1.5 倍量での $1100^\circ C$, 1 h 反応における

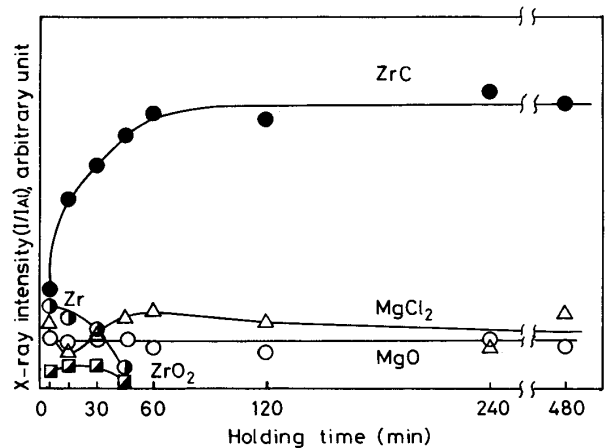


Fig. 7. Variation in relative amounts of products from $ZrCl_4$, Mg and C (1:2:1, molar ratio) with heating time for reaction at $800^\circ C$.

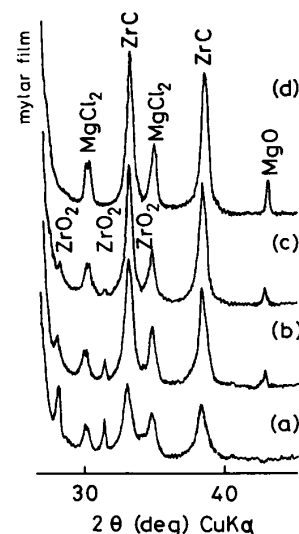


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the products at $1000^\circ C$ for 30 min in Ar. (a) 0.8, (b) 1.0, (c) 1.2, and (d) 1.5 times Mg content of stoichiometric ratio

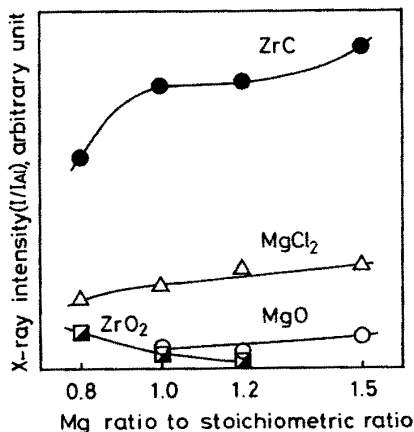


Fig. 9. Effect of Mg content on products from $ZrCl_4$, Mg and C at $1000^\circ C$ for 30 min.

$ZrCl_4$ の昇華損失率は 0.2% であった。

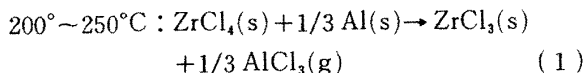
これらのことから、Mg の混合比を大きくすることで、 ZrO_2 を生成させずに、しかも $ZrCl_4$ の昇華損失を抑えて ZrC を合成することができることが分った。

3.3 $ZrCl_4$ -Al-C 系及び $ZrCl_4$ -Mg-C 系の反応過程

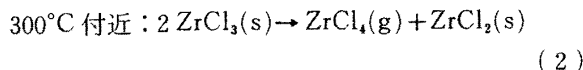
X線回折試験及び TG-DTA 測定 of データを基に反応過程を以下に示す。

(a) $ZrCl_4$ -Al-C 系

$ZrCl_4$ の還元は、 $200^\circ \sim 250^\circ C$ の間で起こり、 $ZrCl_3$ が生成する。



生成した $ZrCl_3$ は不均化を起こし、 $ZrCl_4$ と $ZrCl_2$ になる。



$ZrCl_2$ は一部不均化を起こしながらも、Al によって還元され、活性な Zr (以下 Zr^* とする) が生成する。

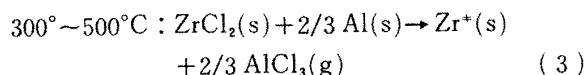
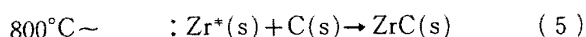
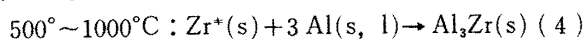


図 2 の TG-DTA 測定 (昇温速度 10 K/min) において、 $300^\circ \sim 500^\circ C$ にゆるやかな重量減少が現れたが、これは (2) 式、(3) 式の反応によるためと思われる。同様な条件下昇温速度を大きくして (80 K/min)、TG-DTA 測定を行ったが、ほとんど変化はなかった。つまり、Al による還元過程は、昇温速度にあまり影響されない。

図 1 より、Al によって $ZrCl_4$ を還元する場合、 $ZrCl_3$ 、 $ZrCl_2$ を経るのは熱力学的にも不利になる ($1100 K$ 以下)。Al 還元において昇華損失が大きいのは、その還元力の弱さに加えて反応過程に起因すると考えられる。 $800^\circ C$ 以上から ZrC が生成するが、炭化が進まない場合は Al_3Zr となる。



(b) $ZrCl_4$ -Mg-C 系

$ZrCl_4$ の還元は Al 還元同様 $200^\circ \sim 250^\circ C$ の間で起こり $ZrCl_3$ が生成する。

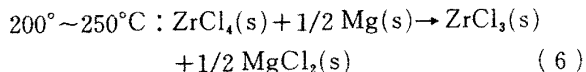
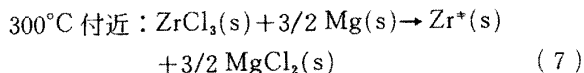
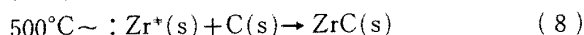


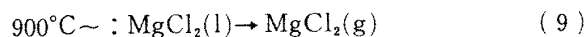
図 2 の TG-DTA 測定において、 $300^\circ C$ 付近で重量減少に肩が存在した。これは $ZrCl_3$ が不均化を起こし、 $ZrCl_4$ と $ZrCl_2$ になり、その $ZrCl_4$ が昇華したためと考えられる。この系についても 80 K/min で TG-DTA 測定を行ったが、肩は存在しなかった。すなわち昇温速度が大きい場合、(6) 式で生成した $ZrCl_3$ は直ちに Zr^* へ還元されるので、不均化反応は起こらず、 $ZrCl_3$ は生成しない。また 30 K/s と更に昇温速度が大きい場合には、昇華損失がほとんどないことから $ZrCl_4$ から直接 Zr^* を生成すると思われる。これは昇温速度を大きくすることにより図 1 の熱力学的にも有利な反応経路をとることを示唆する。



生成した Zr^* はこの温度では直ちに炭素と反応できるが、 $MgCl_2$ が阻害するため、一部は Zr^* のままである。



しかし $MgCl_2$ の融点 ($714^\circ C$) を超えたあたりから (8) 式は活発になり、 Zr^* は存在しなくなる。 $MgCl_2$ は $900^\circ C$ 付近から徐々に気化し始め、 $1100^\circ C$ では認められない。



3.4 $ZrCl_4$ -Mg-C 系反応生成物の特性

図 10 に Mg を化学量論比の 1.5 倍量にした $ZrCl_4$ -Mg-C 系の $1100^\circ C$ 、1 h 反応で得られた生成物を 1 N HCl で洗浄した後、蒸留水で洗浄し、エタノールで乾燥させたものの走査型電子顕微鏡写真を示す。粒径 $0.1 \sim 0.3 \mu m$ の粒子及び、それが凝集した $1 \sim 2 \mu m$ 粒子の存在が確認された。この生成物の ZrC 相の格子定数は $a = 4.686 \text{ \AA}$ であった。Kieffer の報告¹¹⁾によればこれは

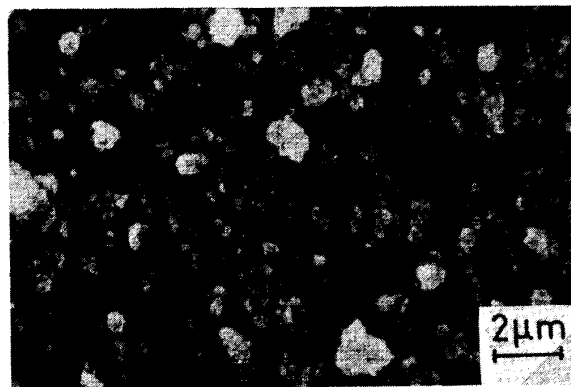


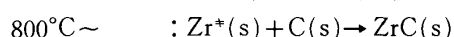
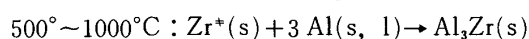
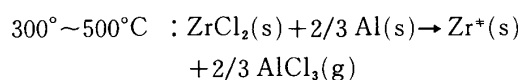
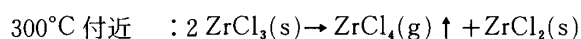
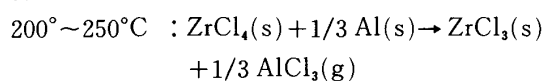
Fig. 10. Scanning electron micrograph of product obtained by heating $ZrCl_4$, Mg and C (1:3:1, molar ratio) at $1100^\circ C$ for 1 h and treated with 1 N HCl.

C/Zr 比 0.85 に相当する。また結晶子径は 159Å であった。

800°C 以上の反応生成物中には主に副生成物の MgCl₂, 未反応の Mg 及び不純物として MgO が存在した。これらは 1 N HCl で洗浄することにより、ほぼ完全に除去できた。このことから、洗浄処理によって X 線回折試験上 800°C 以上で ZrC 単相が得られることが分った。

4. 結 言

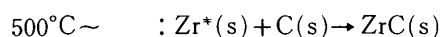
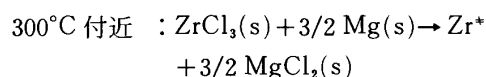
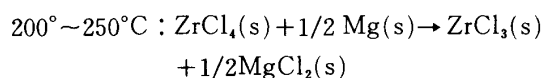
本研究では、還元剤として Al 及び Mg 粉末を用い、アルゴンガス流通下で ZrCl₄ から ZrC 粉末の合成を試みた。まず ZrCl₄-Al-C 系では次のような過程で反応が進行することが分った。



Al はその還元力が Mg に比べ弱く、低級塩化物の不純化を伴って ZrCl₄ を還元してゆく。ZrC は 800°C より生成するが、炭化が進まない場合 Al₃Zr が生成することが明らかとなった。

また、1100°C, 1 h 反応での ZrCl₄ の昇華損失は 65.5% であった。

次に ZrCl₄-Mg-C 系では、以下のように反応が進行することが分った。



Mg は還元力が強いいため、不均化を抑える効果がある。ZrC は 500°C 以上で生成するが、MgCl₂ が炭化を阻害するため MgCl₂ の融点以下では Zr* が存在する。また Mg 混合比を化学量論比の 1.5 倍と大きくすれば、ZrO₂ は生成しないことが分った。また、生成物を 1 N HCl で洗浄することにより、800°C 以上で ZrC 単相のものが得られた。1100°C, 1 h 反応で得られた生成物は微粉末 (0.1~0.3 μm) で ZrC 相の格子定数 *a* は 4.686Å, 結晶子径 159Å であった。また、このときの ZrCl₄ の昇華損失は 0.2% であった。

以上より 3 種類の還元金属において、Zn では ZrC は合成できず、Mg が最も有効であり、Al に比べ低温で、ZrCl₄ の昇華損失を抑えて、ZrC 微粉末を合成することができた。

文 献

- 1) L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York and London (1971).
- 2) C. M. Hollabaugh, L. A. Wahman, R. D. Reising, R. W. White and P. Wahman, *Nuclear Technology*, **35**, 527-35 (1977).
- 3) 玉利信幸. 加藤昭夫, 日化, 1977, 650-55.
- 4) W. G. Burgers and J. C. M. Basart, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **216**, 209-22 (1934).
- 5) T. Mitamura, T. Mori and M. Kikuchi, *DENKI KAGAKU*, **44**, 704-08 (1976).
- 6) 荒川敏彦, 神山美英, 森 忠芸, 飯田武揚, 三田村 孝, 電化, **50**, 357-58 (1982).
- 7) I. Barin, O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York (1973).
- 8) 神山美英, 荒川敏彦, 森 忠芸, 飯田武揚, 三田村 孝, 窯協, **92**, 29-34 (1984).
- 9) 日本化学会編, 実験化学講座, 第 4 巻, "固体物理学", 丸善 (1956) p. 244.
- 10) 長島弘三, 田中哲男, *BUNSEKI KAGAKU*, **29**, 699-702 (1980).
- 11) R. Kieffer and F. Bessorvsky, "Hartstoffe", Wien Springer-Verlag (1963).