

고융점 산화물에 대한 고온 증발

이 홍 림

연세대학교 공과대학 요업공학과
(1978년 2월 24일 접수)

High Temperature Vaporization of the High Melting Point Oxides

Hong-Lim Lee

Ceramic Dept. Yonsei Univ.
(Received Feb. 24, 1978)

ABSTRACT

The vapor pressures of the high melting point oxides, MgO, Cr₂O₃, and MgCr₂O₄ were measured over the temperature range 1300 to 1750 °C under vacuum < 10⁻⁵ torr by the Langmuir and the Knudsen method.

The Langmuir vapor pressure was increased with elevating temperature and with increasing porosity of the specimen. The difference between the vapor pressures measured by the Langmuir and the Knudsen method was decreased with elevating temperature and the Langmuir vapor pressure finally reached the Knudsen vapor pressure at the melting point when extrapolated.

The vapor pressures of other important oxides with high melting points, i. e., Al₂O₃, ThO₂, Yb₂O₃ and Y₂O₃ were cited from the references. The Langmuir and the Knudsen vapor pressures of these oxides also showed the same results, i. e., they showed the same value at their melting points.

I. 서 론

19세기말엽 Hertz¹⁾, Knudsen²⁾, Langmuir³⁾ 등에 의해서 고체의 증발에 관한 연구가 시작되었을 때, 고체의 증발현상이 오늘날처럼 학문적으로 또는 공업적으로 중요한 관심꺼리가 되리라고는 아무도 예측하지 못했다. 증발연구에 의해서 많은 금속들에 대한 열역학적인 data가 얻어지면서부터 보다 복잡한 화합물(산화물·탄화물·질화물·염화물등...)들에 대한 열역학적 성질과 고온에서의 거동이 밝혀지기 시작하였다. 실험방법 및 분석기술의 발전과 더불어 그 성과는 점점 좋아져서, 처음에는 금속에 대한 열역학 data 밖에 얻을 수 없었으나, Knudsen²⁾의 연구나 질량분석기의 발달로 금속이외의 물질에 이르기까지 범위를 크게 넓혔으며, transpiration법에 의하여 주위분위기의 기체와 고

체와의 반응에 관한 연구도 매우 활발하게 진행되어왔다. 고온재료(high temperature materials)들의 증기압은 일반적으로 낮지만 온도의 증가와 더불어 증가하기 시작하여 용점에 가까운 고온영역에 이르러서는 급격히 증가하는 현상을 보여주는데, 이는 고체의 증발이 열역학적으로 식(1)에 따라서 일어나기 때문에 고체의 증기압 P(atm)은 온도

$$P = \exp(-\Delta G/RT) \dots \dots \dots (1)$$

T(K)의 증가에 의하여 지수함수적으로 증가하게된다. 지금까지 보고된 중요한 산화물들에 대한 증기압을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 재료의 안정성은 사용하고자 하는 온도에서 증기압의 크기로서 판정할 수가 있는 것이다.

일반적으로 산화물의 증기압은 금속의 증기압에 비하여 훨씬 낮아서 안정함을 Fig. 1과 Fig. 2를 비교하여 보아서 알 수 있다.

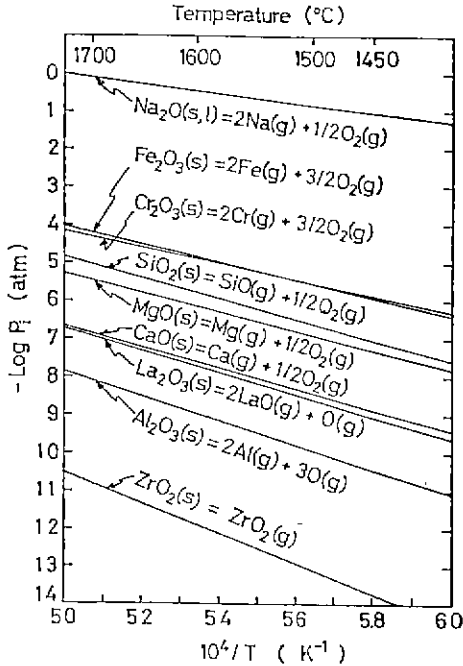


Fig. 1 Vapor pressures of oxides
 Na₂O, CaO: Ref. 4, Fe₂O₃: Ref. 4 and 5,
 Cr₂O₃: Ref. 6, La₂O₃: Ref. 7
 SiO₂, MgO, Al₂O₃, ZrO₂: Ref. 5

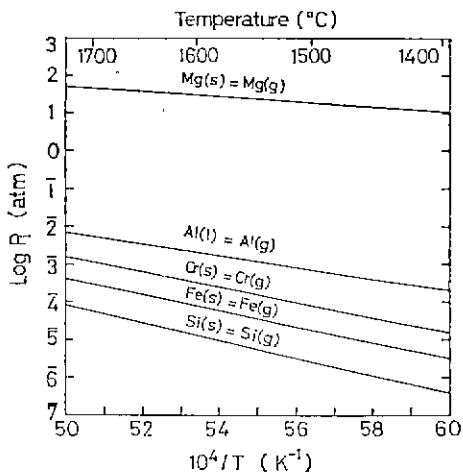


Fig. 2 Vapor pressures of metals forming important oxides

지금까지 Langmuir법³⁾에 의하여 금속들에 대한 평형증기압을 측정하여왔다. 산화물들에 대해서는 Langmuir법에 의해서는 평형증기압을 얻을 수가 없으며, effusion cell을 사용하여 cell 내부에서 평형조건을 만

들어 주어서 비로소 평형증기압을 측정할 수 있는 Knudsen법³⁾을 써야한다. 본 연구에서는 중요한 고융점 고융점 산화물들에 대하여 Langmuir법과 Knudsen법을 적용시켜서 각각의 조건에서 증기압을 측정함으로써 산화물들의 고온에서의 거동을 관찰하였다.

II. 증기압의 측정이론

고체의 증기압은 기체운동론에 기초를 두고 증발속도를 측정함으로써 간접적으로 측정하는 방법이 일반적으로 알려져 있다. 측정방법에 따라서 Langmuir vapor pressure P_L (atm)과 Knudsen vapor pressure P_K (atm)가 얻어지는데, 각각 증발속도 V (g/cm²s)와는 다음과 같은 관계가 있다.

$$P_L = V_L(2HRT/M)^{1/2} \dots\dots\dots(2)$$

$$P_K = (V_K/K_C)(2HRT/M)^{1/2} \dots\dots\dots(3)$$

여기서 V_L (g/cm²s)와 V_K (g/cm²s)는 각각 Langmuir법과 Knudsen법에 의해서 측정된 증발속도이며, R (cal/K·mol)는 기체정수이며, T (K)는 절대온도이며, M (g/mol)은 증발하는 기체의 평균분자량이며, K_C 는 Clausing factor⁸⁾이다. (2)식과 (3)식은 Hertz-Knudsen-Langmuir식(또는 H-K-L식)이라고도 하며, 기체운동론에 입각하여 다음과 같이 유도할 수 있다. 고체표면의 단위면적당 단위시간동안 부딪치는 기체분자 또는 원자의 질량은 다음의 식으로 표시된다.

$$V = \rho \bar{u} / 4 \dots\dots\dots(4)$$

여기서 V (g/cm²s)는 고체표면에 충돌하는 기체분자 또는 원자의 질량속도이며, ρ (g/cm³)는 기체의 밀도이며 \bar{u} (cm/s)는 운동하는 기체분자 또는 원자의 평균속도이다. 또한 기체운동론으로부터 유도되는 기체분자 또는 원자의 평균속도 \bar{u} 는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\bar{u} = (8RT/ \pi M)^{1/2} \dots\dots\dots(5)$$

그리고 이상기체의 법칙으로부터 ρ 를 유도해 내면 다음과 같다.

$$\rho = PM/RT \dots\dots\dots(6)$$

이상의 (4), (5), (6)식으로부터 (2)식이 곧 유도되며, effusion cell을 사용할 경우 effusion cell의 orifice의 단위면적당의 증발속도를 V_K (g/cm²s)라하고, effusion cell의 기하학적 조건에 의해서 결정되는 인자인 Clausing factor K_C 를 고려하면, (3)식이 유도된다. 이렇게 하여 고체의 증기압은 증발속도를 측정함으로써 (2), (3)식을 이용하여 계산에 의해서 결정하게 된다.

Langmuir증기압 P_L 과 Knudsen 증기압 P_K 과의 비를 증발계수(vaporization coefficient)라 하며 α 로 표시한

다. 즉,

$$\alpha = P_L / P_K \dots \dots \dots (7)$$

이 α 의 값은 금속에 대해서는 거의 1의 값을 보여 주지만, 금속의 산화물에 대해서는 거의 1보다 작은 값을 보여준다. 이것은, 산화물에 대해서는 Langmuir증기압이 Knudsen증기압보다 작은 값을 나타내기 때문이다. 다시 말하면 산화물들은 Langmuir조건하에서는 평형증기압을 만들지 못하기 때문이다.

III. 실험

1) Langmuir법

Fig. 3에서 보여주고 있는 것과 같이 원통형의 Tungsten 저항로를 사용하였다. 이 전기로의 온도는 2500 °C까지 올릴 수 있으며 진공도는 10⁻⁵ torr 이상의 고진공도를 유지할 수 있는데, W5%Re/W26% Re 열전대를 사용하여 전자식 자동제어를 행하였다. 온도의 보정은 Pt, Pd, Au, 및 Ag의 융점을 이용하여 오차의

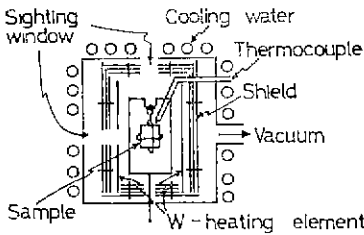


Fig. 3 Schematic view of the Langmuir vaporization apparatus

범위를 ±5°C 이내로 하였다. 실험도중 rotary pump와 diffusion pump로써 10⁻⁵ torr 이상의 고진공도를 계속 유지하였다. 시료는 12mmφ×2mm 규격의 소결체를 사용하였으며, Pt10%Rh선으로 된 basket내에 시편을 넣어서 tungsten 저항로의 중심부에 설치하였다. 증발속도 $V_L(g/cm^2s)$ 는 마이크로전기천평으로 측정하여 시편의 단위 표면적당 단위시간동안에 증발하는 질량을 Langmuir 증발속도 $V_L(g/cm^2s)$ 로 하였다.

2) Knudsen법

Fig. 3의 장치에서 pellet상의 시편대신에 effusion cell을 설치한 것이 Knudsen법의 실험장치이다. effusion cell의 구조는 Fig. 4에서 보인 바와 같다. cell 내부에 분말시료를 넣고 cell의 orifice를 통해서, orifice의 단위 면적당 단위시간 동안 증발하는 속도 즉 Knudsen증발속도 $V_K(g/cm^2s)$ 를 측정하여, (3)식으로부터 Knudsen

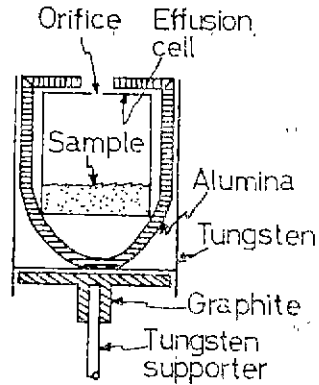


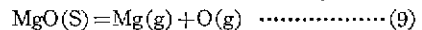
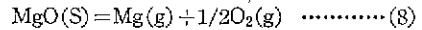
Fig. 4 The setting of the Knudsen effusion cell

증기압 $P_K(atm)$ 을 계산하여 얻는다. 본 연구에서 사용한 Knudsen effusion cell은 Pt10%Rh 및 Pt30%Rh으로 만들었으며 orifice의 면적과 시료의 표면적과의 비는 약 1000분의 1로 하였다. orifice의 기하학적구조로부터 계산하면 본 연구에서 사용한 K_C 값은 0.62~0.65의 범위에 있다.

IV. 실험결과

1) Magnesium Oxide

MgO는 주로 다음식과 같이 분해하여 증발한다고 보고되고 있다^{9, 10}.



다공질의 MgO 소결체와 기공률이 없는 단결정 MgO에 대하여 Langmuir증발속도를 측정하고 (2)식과 (8)식을 이용하여 Langmuir증기압을 계산하였다. MgO에 대한 평형증기압은 Coughlin의 data⁴⁾와 (8)식에 입자

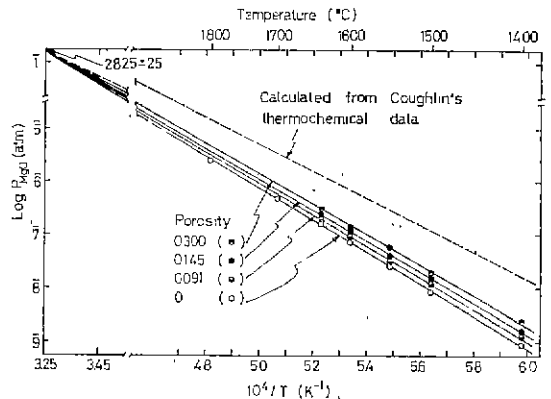
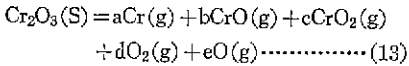
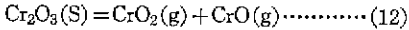
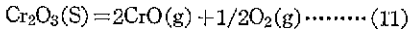
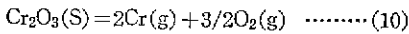


Fig. 5 Vapor pressure of MgO

하여 열역학적으로 계산하여 얻었다. 이들 Langmuir 증기압과 평형증기압을 절대온도의 역수에 대해서 나타낸 것이 Fig. 5이다. Fig. 5에서 알 수 있는 것처럼 기공률이 클수록 Langmuir 증기압은 증가하며 또한 온도의 증가와 더불어 점점 평형증기압에 접근하게 되어 외삽법에 의하면 MgO의 융점(2825±20°C¹¹)에서 일치하고 있다. 기공률이 증가할수록 증기압이 증가하는 것은 (1) 표면적이 증가하는 것 (2) 기공이 Knudsen cell로서 작용하는 것 (3) 기공률이 큰 시료일수록 표면에 증발이 용이한 분자나 원자의 농도가 증가하는 것 등으로 생각할 수 있다¹². 융점에서 Langmuir 증기압과 평형(또는 Knudsen) 증기압이 일치하는 것은 융점에서는 고체, 액체, 그리고 기체가 평형을 유지하는 온도이기 때문이다.

2) Chromium Oxide

Cr₂O₃는 Cr, O, O₂, CrO, CrO₂의 기체로 분해되어 증발한다고 Grimley 등¹³은 질량분석기에 의한 연구에서 밝힐 바 있다. 비슷한 연구결과가 Chizhikov 등¹⁴에 의해서도 얻어졌다. 고온진공하에서 Cr₂O₃는 다음의 식과같이 균일증발(congruent vaporization) 한다고 생각되어진다^{6, 15}.



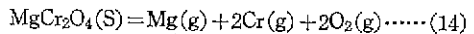
여기서 a, b, c, d, 그리고 e는 실험조건에 다른 변수이며 (10), (11), (12)식들은 (13)식의 특별한 경우들이다. MgO의 경우와는 달리 Cr₂O₃에 대해서 열역학 data가 없기 때문에 Knudsen법에 의한 실험을 행하여 평형증기압을 측정하였다. Langmuir법에 의한 실험에

서는 Langmuir 증기압을 측정하였으며, Langmuir법을 위한 시료는 다공질 소결체를 사용하였다. 실험결과는 Fig. 6에 나타낸 것 처럼 chromia에 대한 결과도 magnesia에서와 같은 경향을 보여주고 있다. 즉 기공률이 증가함에 따라서 증기압이 증가하고 있으며 온도의 상승과 더불어 평형증기압에 접근하고 있어, 외삽법에 의하면 chromia의 융점이라고 생각되어지는 2331±14°C에서 일치하고 있다. Cr₂O₃의 융점에 대해서는 현재까지 1990°C로부터 2435°C까지의 범위에서 여러가지의 값이 보고되고 있다¹⁶⁻²⁴. Cr₂O₃는 고온에서는 특히 분위기의 영향을 크게 받기 때문에 고온에서의 물성측정치는 측정조건에 따라서 오차가 매우 클 것이라고 믿어진다. 본 연구에서는 융점보다 훨씬 낮은 온도에서 실험하여 외삽법으로 융점을 구했기 때문에 현재까지 보고된 값들보다 신뢰도가 더욱 높으리라 믿어지며 따라서 2331±14°C는 가장 정확한 Cr₂O₃의 융점일 것이다. 온도의 상승과 더불어 Langmuir 증기압과 Knudsen 증기압과의 차이가 점점 감소하며, 또한 기공률이 다른 시료들 간의 증기압의 차이가 차츰 감소하는 이유는 앞에 설명한 MgO의 경우와 같으며, 온도의 상승과 더불어 시료표면의 조건이 차츰 같아져 가기 때문인 것으로 믿어진다.

3) Magnesium Chromium Oxide Spinel

앞의 실험에서 MgO, Cr₂O₃에 대한 증기압을 측정함으로써 이들에 대한 융점을 결정할 수 있는 것에 착안하여, 아직 융점을 정확히 알 수 없는 MgCr₂O₄에 대하여 융점을 측정하기 위한 목적으로 Langmuir법과 Knudsen법에 의한 실험을 행하였다.

Rutman 등²⁵의 질량분석 결과에 의하면 MgCr₂O₄는 1500°C에서는 Cr, CrO, O₂로 주로 분해하여 증발하지만, 1600°C에 이르러 MgO와 Cr₂O₃가 동시에 증발한다. 그리고 그들은 다음식과 같이 증발반응을 제안하였다.



본 실험에서의 시료는 MgO와 Cr₂O₃분말을 MgCr₂O₄의 조성으로 혼합하여 1650°C에서 hot-pressing하여 제조하였다. MgCr₂O₄에 대한 Langmuir 증기압과 Knudsen 증기압을 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Knudsen 증기압중 1700°C에서 얻은 data는 실험도중 Knudsen cell이 외부의 alumina cell에 부착되어서 실험 후에 힘을 가해서 분리시킨 다음 증량을 측정했기 때문에 오차가 크다고 생각하여 최소자승법에서 제외시켰다. Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 Langmuir 증기압과 Knudsen 증기압의 최소자승법의 결과를 외삽시키

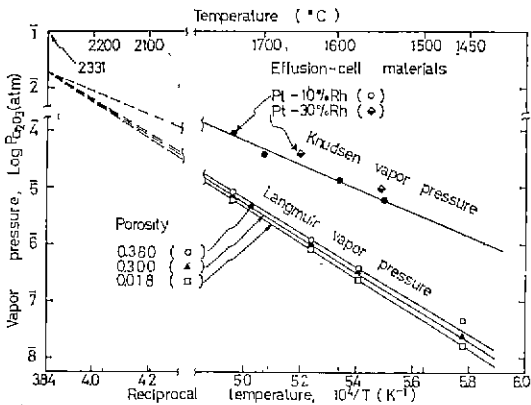


Fig. 6 Vapor pressure of Cr₂O₃

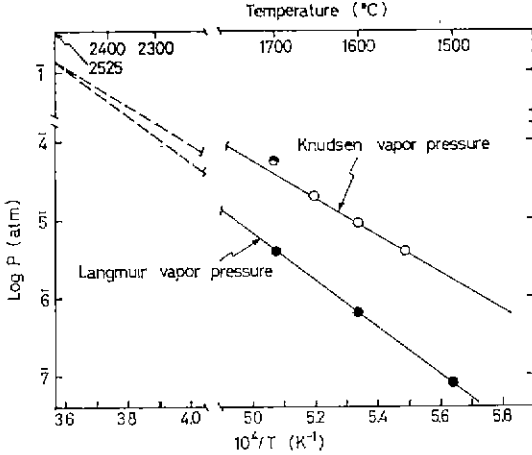


Fig. 7 Vapor pressure of MgCr₂O₄

면 2525±23°C에서 일치하여 이 온도는 MgCr₂O₄의 용점인 것으로 믿어진다.

V. 고 찰

MgO, Cr₂O₃, MgCr₂O₄에 대한 Langmuir법 및 Knudsen법에 의한 증기압 측정에서 이외의 결과로서 고체 물질에 대한 용점결정방범을 제시할 수 있게 되었다. 온도의 증가와 더불어 고체표면의 원자및 분자의 운동이 점점 활발해 지면서 높은 에너지를 갖게되고 따라서 확산속도가 증가하게 된다. 확산속도가 증가하면 고체표면상에 증발이 용이한 원자및 분자들의 농도가 증가하며 마침내 용점에 이르러서는 포화상태가 되어 고체, 액체, 그리고 기체가 평형상태를 이루게 된다.

앞에서 MgO, Cr₂O₃, 및 MgCr₂O₄에 대하여 실험을 행한 이외에 여러학자들이 Al₂O₃,^{5,26,27} ThO₂,^{27,28} Yb₂O₃,²⁹ Y₂O₃,^{29,30} 등의 고융점 중요산화물에 대해서 행한 연구결과를 계검토하여 외삽법을 적용시켜 보았더니 모두 그들의 용점에서 Langmuir 증기압과 Knudsen 증기압이 일치하였다. 이들 고융점 산화물들에 대하여 증발계수 α를 구하여 Fig. 8에 정리하였다. 모두 이들의 용점 (T_m/T=1)에서 1의 값을 보여주고 있다. 이 산화물들 중 ThO₂는 주로 ThO₂분자로 증발하며 다른 산화물보다도 증발계수가 훨씬 더 크다. 이에 비해서 증발계수가 작은 산화물 일수록 증발기체중 (Vaporizing gaseous species)이 복잡해지며 증발하기 전에 고체의 표면에서 재배열(rearrangement)—분해(dissociation) 또는 결합(association)—하는데 보다 큰 에너지가 필요하게 된다. 즉 증발계수는 증발에너지의 함수로써 나타낼 수 있는데 일력학적으로 다음식처럼

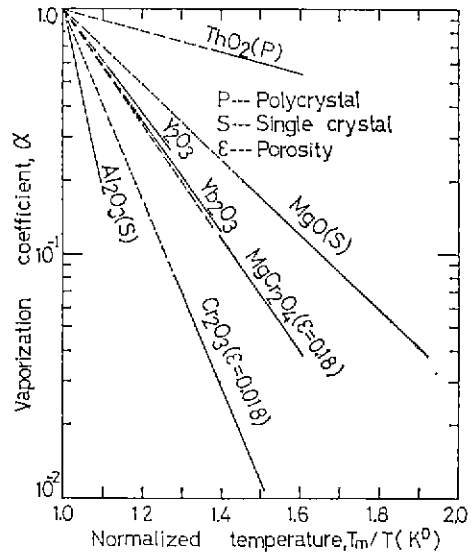


Fig. 8 Vaporization coefficients of the high melting point oxides ThO₂,²⁷ Y₂O₃,³⁰ Yb₂O₃,²⁹ and Al₂O₃⁵ are replotted here through recalculation of their original data.

표현할 수 있다.

$$\alpha = \exp[(\Delta S^* - \Delta S^\circ)/R] \exp \left[-(\Delta H^* - \Delta H^\circ)/RT \right] \dots \dots \dots (15)$$

여기서 ΔS와 ΔH는 증발 엔트로피 및 증발 엔탈피이며 *는 Langmuir법에 의한 측정치이며, °는 평형치 또는 Knudsen법에 의한 값을 의미한다. 일정한 온도 (T_m/T=1.5)에서 각 산화물에 대한 이들의 값을 구하여 본 것을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있는 것처럼 증발에너지의 값이 클수록 증발계수 α의 값은 감소하고 있다. α가 증발에너지의 함수인 것은 고체의 증발기구가 고체의 결정구조 및 결합에너지

Table 1. The Values of ΔS* - ΔS°, ΔH* - ΔH°, and α for High Melting Point Oxides

Oxides	ΔS* - ΔS° (cal·deg. ⁻¹ ·mole ⁻¹)	ΔH* - ΔH° (kcal·mole ⁻¹)	α at T _m /T = 1, 5
ThO ₂	2.01	7.01	6.0 × 10 ⁻¹
MgO	7.02	21.57	1.7 × 10 ⁻¹
Y ₂ O ₃	9.83	26.67	8.4 × 10 ⁻²
Yb ₂ O ₃	10.38	27.00	7.8 × 10 ⁻²
MgCr ₂ O ₄	10.63	29.17	7.5 × 10 ⁻²
Cr ₂ O ₃	17.75	46.82	9.7 × 10 ⁻³
Al ₂ O ₃	34.23	79.53	2.0 × 10 ⁻⁴

와 밀접한 관계가 있음을 암시해 주며, 이는 앞으로 연구의 여지를 남겨주고 있다.

V. 결 론

1) 증기압은 기공률이 클수록 증가하며, 이는 기공률의 증가와 더불어 표면적이 증가하며 기공이 Knudsen cell로서의 작용, 그리고 기공률이 높은 시료일수록 표면에 증발이 용이한 분자와 원자의 농도가 증가하기 때문이라 생각된다.

2) Langmuir 증기압과 Knudsen 증기압과의 차이는 온도의 증가와 더불어 감소하는 것은 온도의 증가로 인하여 고체표면의 원자 및 분자의 에너지 준위가 높아져서 증발이 용이한 용자 또는 분자의 농도가 증가하기 때문이라고 생각된다.

3) 고체의 증기압이 용점에서는 평형에 도달하게 되는 것은, 열역학적으로 고체의 용점에서는 고체, 액체 및 기체가 평형상태에 있기 때문이다. 따라서 Langmuir 법과 Knudsen 법에 의해서 고체의 증기압을 측정하게 되면 고체의 용점을 결정할 수 있게 된다.

4) 증발에너지를 측정함으로써 고체의 증발계수를 구할 수 있는데, 고체의 증발 기체종이 복잡할 수록 증발에너지는 크며, 증발계수는 감소하게 된다.

References

- 1) H. Hertz, "Vaporization of Mercury in Vacuum," *Ann. Phys. Chem. (Leipzig)*, **17**, 177-201 (1882).
- 2) I. Langmuir, "Chemical Reactions at Very Low Pressures," *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 931-945 (1913).
- 3) M. Knudsen, "Maximum Vaporization Rate of Mercury," *Ann. Phys. Chem. (Leipzig)*, **47**, 697-708 (1915).
- 4) J. P. Coughlin "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy," U. S. Bur. Mines Bull. No. 542.
- 5) JANAF Thermochemical Tables 2nd Ed. The Dow Chemical Co., Midland, 1970.
- 6) H. L. Lee, T. Sasamoto, and T. Sata, "Effects of Porosity on Vacuum-Vaporization of Chromium Oxide and Thermodynamic Treatments," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**[11] 578-583 (1976).
- 7) H. W. Goldstein, P. N. Walsh, and D. White,

- "Rare Earths I. Vaporization of La_2O_3 and Nd_2O_3 : Dissociation Energies of Gaseous LaO and NdO ," *J. Phys. Chem.*, **65**, 1400-1404(1961).
- 8) P. Clausing, "On the Stream of Very Dilute Gases through Channels of Various Lengths," *Ann. Phys.*, **51**[12]961-989 (1932).
- 9) R. L. Rutman, "Vaporization of Magnesium Oxide and its Reaction with Alumina," *J. Phys. Chem.*, **67**, 366-369 (1963).
- 10) T. Sasamoto, H. L. Lee, and T. Sata, "Effects of Porosity on Vacuum-Vaporization of Magnesia," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **82** [11] 603-610 (1974).
- 11) R. N. McNally, F. I. Peters, and P. H. Ribbe, "Laboratory Furnace for Studies in Controlled Atmospheres; Melting Points of MgO in a N_2 Atmosphere and of Cr_2O_3 in N_2 and in Air Atmospheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**[10] 491-493 (1961).
- 12) H. L. Lee, Doctor Thesis, Tokyo Institute of Technology, 1978.
- 13) R. T. Grimley, R. P. Burns, and M. G. Inghram, "Thermodynamics of the Vaporization of Cr_2O_3 : Dissociation Energies of CrO , CrO_2 , and CrO_3 ," *J. Chem. Phys.*, **34**[2]664-667 (1961).
- 14) D. M. Chizhikov, Yu. V. Tsvetkov, E. K. Kazenas, and V. K. Tagirov, "Vapor Composition and Pressure of Chromic Oxide by Mass Spectrometry" *Russ. J. Phys. Chem.*, **46** [3] 468 (1972).
- 15) K. C. Wang, L. H. Dreger, V. V. Dadape, and J. L. Margrave, "Sublimation of Cr_2O_3 at High Temperatures," *J. Am. Chem. Soc.*, **43**[10] 509-510 (1960).
- 16) H. Von Wartenberg, H. J. Reusch, and E. Saran, "Melting Point Diagrams of Highly Refractory Oxides," *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **230**[3] 257-276 (1937).
- 17) H. von Wartenberg and H. J. Reusch, "Melting Point Diagrams of Refractory Oxides," *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **207**[1]1-20 (1932).
- 18) C. W. Kanolt, "Melting Points of Some Refractory Oxides," *J. Wash Acad. Sci.*, **3** 315-318 (1913).
- 19) W. T. Wilde and Rees, "The Ternary System $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*,

- 42[7] 123—155 (1943).
- 20) E. N. Bunting, "Phase Equilibria in the System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$," *Bur. Standards J. Research* **6**[6] 947—949 (1931).
- 21) O. Ruff, "The Fusion Point of Chromic Oxide in a Nitrogen Atmosphere," *Z. anorg. Chem.*, **82**, 373 (1913).
- 22) C. W. Kanolt, "Melting Point of Cr_2O_3 ," *Bur. Stand. Bull.*, **10**, 296 (1914).
- 23) K. W. Gee, Thesis, Sheffield University, 1940.
- 24) K. T. A. Bonthron and R. Durrer, "Melting Point of Cr_2O_3 ," *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **198**, 141 (1931).
- 25) D. S. Rutman, I. L. Shchetnikova, E. I. Kelareva, and G. A. Semenov, "Vaporization of Aluminate and Chromite Spinels," *Ogneupory*, No. **10**, pp. 40—45 (1968).
- 26) M. Pollock, "Vaporization Rate from an Alumina Single Crystal," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **61** 684—687 (1962).
- 27) E. G. Wolff and C. B. Alcock, "The Volatilization of High-Temperature Materials in Vacuo," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **61**, 667—684 (1962).
- 28) R. J. Ackermann and R. J. Thorn, "Progress in Ceramic Science," Vol., pp. 39—88. Ed. J. E. Burke, Pergamon Press, 1961.
- 29) C. B. Alcock and M. Peleg, "Vaporization Kinetics of Ceramic Oxides at Temperatures around 2000° C," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **66**[5] 217—230 (1967).
- 30) R. J. Ackermann, E. G. Rauh, and R. J. Thorn, "Thermodynamics Properties of Gaseous Yttrium Monoxide," *J. Chem. Phys.*, **40**[3] 883—889 (1964).