

## MgO · nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스피넬에 대한 증발속도의 측정으로 부터 산소의 확산계수의 결정

이 흘 림 · 배 철 훈  
연세대학교 공과대학 요업공학과  
(1983년 2월 11일 접수)

### Determination of Oxygen Diffusion Coefficient from Vaporization Rate of MgO · nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinel

Hong-Lim Lee and Chul-Hoon Bae  
Dept. of Ceram. Eng., College of Eng., Yonsei Univ.  
(Received Feb. 11, 1983)

#### ABSTRACT

MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystalline spinel powder was subjected to vaporization over the temperature range of 1150–1300°C under H<sub>2</sub> atmosphere. Diffusion coefficients of oxygen ion through the spinel were calculated using the measured vaporization rates as follows:

$$D = 23.4 \exp(-91300/RT)$$

Reference data of the vaporization rates of MgO · 2.8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal spinel were also applied to the vaporization model proposed in this study and were calculated to give the oxygen ion diffusion coefficients over the temperature 1700–1950°C.

The obtained diffusion coefficients are as follows:

$$D = 3.20 \times 10^6 \exp(-155600/RT)$$

#### 1. 서 론

고체의 증발에는 균일증발(congruent vaporization)<sup>1)</sup>과 불균일증발(incongruent vaporization)<sup>2)</sup>이 있다. 불균일증발의 경우에는 증발후에 시료표면에 남은 성분이 만드는 조직에 따라 증발기구가 달라지는데 표면조직이 치밀하여 이 치밀한 표면층을 통한 확산이 증발속도를 지배하는 경우<sup>2-6)</sup>와 표면의 조직이 다공질이거나 또는 심한 균열을 일으킬 경우에는 확산층이 치밀하게 생성되지 못하기 때문에 분해 증발반응 또는 시료가 분리기 기체와의 기·고화학반응이 증발속도를 지배하게 되어 균일증발과 마찬가지로의 증발기구가 된다.

본 연구에서는 불균일 증발을 하면서 시료표면에 치

밀한 확산층을 만드는 경우에 대하여 증발속도를 측정함으로써 증발물질 이온의 확산계수를 구하고자 한다. 따라서 이러한 경우에 대한 수학적 모델을 만들고 이미 증발도중 표면에 치밀한 고용체를 생성시키는 것으로 알려져 있는 MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스피넬을 시료로 하여 증발속도를 측정할 값으로부터 확산계수를 계산한다. 이렇게 얻은 확산계수의 값을 이미 동위원소법<sup>10)</sup>에 의해서 구해놓은 실험치와 비교함으로써 증발법에 의해서 확산계수를 측정할 수 있는 가능성을 제시하고자 한다.

MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스피넬은 도가니로서 1900°C까지 사용할 수 있으며 염기성 슬래그, 시멘트 클링커의 용기에 적합하며 금속용융체의 용기에도 사용할 수 있다. 비교적 열전도율이 작아서 열전도 보흐관으로도 적합

하미 하중에도 강하드로 구조재로서도 좋다. 결정구조로는 산소이온이 면심입방격자를 만들고 최밀충진구조를 하고 있으며 이들 중 6개의 산소에 의해서 만들어진 정 8 면체에 둘러싸인 틈(단위격자 중 32)중의 반을 Al이 차지하고 있으며, 4개의 산소에 의해서 만들어진 정 8 면체에 둘러싸인 틈(단위격자 중 64)가운데 1/8을 Mg가 차지하고 있다. 특히 MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스피넬에 대해서는 Carter<sup>11)</sup>, Navias<sup>12)</sup>, Shirasuka<sup>13)</sup>, Sata<sup>3)</sup>, Ando<sup>10,14)</sup> 등에 의해서 많이 연구된 바 있다. 이 가운데 Sata<sup>3)</sup>와 Ando<sup>10,14)</sup>에 의해서 연구된 확산계이론은 본문의 고찰에서 다시 자세히 인용하고자 한다.

2. 확산 모델

시료분말 알갱이를 반지름이 r<sub>0</sub>인 구라고 생각한다. 이 구형의 시료알갱이를 수소, 진공 등과 같은 산소분압이 매우 작은 분위기 중에 놓고 높은 온도로 가열하면 산화물인 시료의 알갱이 속의 산소는 밖으로 확산되어 나가며 MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스피넬의 경우에는 표준생성 자유에너지 값이 작은 MgO가 분해하여 산소가 쉽게 분위기 기체 중으로 나가게 되긴 MgO보다 더욱 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 표면에 남아서 표면에는 MgO · nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 n값이 차츰 증가하게 되어 산소의 확산에 의해서 새로 생성된 반응층과 미반응층으로 구분할 수 있다. 어느 시간에서 미반응층의 반지름을 r이라 하고 r에서 r+dr 사이의 미분소층 dr에 대해서 생각하면 Fig. 1에 나타낸 것 같이 시료알갱이 중의 산소의 농도를 Bird<sup>11)</sup> 등의 이론에 따라서 나타낼 수 있다. 그리고 이것은 정상상태일 때에 대한 것이다. 이미분소층에 픽(Fick)의 법칙을 적용시키면 (1)식이 되는데, 여기서 J(g/s)

$$J = -DA \frac{dc}{dr} \dots\dots(1)$$

는 단위시간에 대한 물질이동량이고, D(cm<sup>2</sup>/s)는 dr층을 통한 확산계수이며, dc/dr(g/cm<sup>3</sup>/cm)는 미분소층 dr에 있어서의 농도구배이다. A(cm<sup>2</sup>)는 반지름 r(cm)에서 표면적이며 4πr<sup>2</sup>으로 나타낼 수 있다. 즉, (2)식으로 나타낼 수 있다.

$$A = 4\pi r^2 \dots\dots(2)$$

(1)식과 (2)식으로부터 (3)식을 얻을 수 있다.

$$dC = -\frac{J}{4\pi D} \cdot \frac{dr}{r^2} \dots\dots(3)$$

Fig. 1에서 알 수 있듯이 알갱이의 중심에서 r까지는 시료층의 증발물질의 농도가 본래 시료의 농도와 같아서 C<sub>0</sub>이지만 그 이상에서는 증발물질의 농도는 차츰 감소하고 비증발성 물질의 농도는 상대적으로 증가

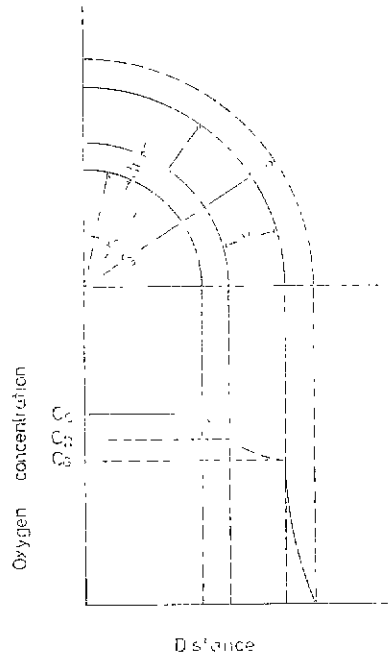


Fig. 1. Vaporization model

한다. 이 증발성 물질(또는 외부의 기체와 반응해서 새로운 화합물이 생성하는 경우에는 이 새로운 화합물)의 층을 통해서 증발성 물질이 확산한 다음에 증발하는 것이다. 따라서 거리 r+dr에서 증발물질의 농도는 C<sub>r</sub>, r<sub>0</sub>에서는 C<sub>G</sub>이며 기체확산층까지의 거리 r<sub>G</sub>에서는 그 농도가 0이 된다.

(3)식을 r에서 r<sub>0</sub>까지 적분하면 (4)식이 얻어진다.

$$J = \frac{4\pi D r r_0}{(r_0 - r)} (C_0 - C_G) \dots\dots(4)$$

마찬가지로 해서 (3)식을 r<sub>0</sub>에서 r<sub>G</sub>까지 적분하면 (5)식이 얻어진다.

$$J = \frac{4\pi D_G r_0 r_G}{(r_G - r_0)} (C_G - 0) \dots\dots(5)$$

여기서 D<sub>G</sub>는 표면의 기체확산층의 통한 증발성분의 확산계수이다.

(4)식과 (5)식을 합하고 또 r<sub>0</sub>-r ≫ r<sub>G</sub>-r<sub>0</sub>와 D<sub>G</sub> ≫ D가 성립하므로 (6)식이 얻어진다.

$$J = \frac{4\pi D r r_0}{(r_0 - r)} C_0 \dots\dots(6)$$

어떤 시간 τ에서 미반응물질층의 증발물질의 몰수(또는 원자수) N은 (7)식으로 나타낼 수 있다.

$$N = \frac{4\pi r^3 \rho}{3M} \dots\dots(7)$$

여기서 ρ(g/cm<sup>3</sup>)는 증발물질의 밀도이며 M은 증발물

질의 분자량(또는 원자량)이다. (7)식을 시간에 대해서 미분하면 (8)식이 얻어지는데, 여기서  $-dN/dt$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dr} \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{4\pi r^2 \rho}{M} \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 C_0 \frac{dr}{dt} \quad (8)$$

는 미분소층 dr 중에서 증발물질의 감소속도 즉 (6)식의 J에 해당한다. 따라서 (6)식과 (8)식으로부터 (9)식이 얻어진다.

$$-Ddt = \left( r - \frac{r^2}{r_0} \right) dr \quad (9)$$

(9)식의 양변을  $t=0$ 에서  $t=t$ 까지 적분하면 (10)식이 얻어진다.

$$-Dt = \frac{1}{2}r^2 - \frac{1}{2}r_0^2 - \frac{r^3}{3r_0} + \frac{1}{3}r_0^3 \quad (10)$$

또 반응층과 미반응층의 밀도가 같다고 가정하고 반응율 x를 구하면 (11)식이 얻어진다. 그리고 (11)식을 (10)식에 대입하면

$$r = r_0(1-x)^{1/3} \quad (11)$$

(12)식이 얻어진다.

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = \left( \frac{2D}{r_0^2} \right) t \quad (12)$$

앞의 이론을 Jander의 이론에 적용시키면 반응층의 성장속도  $d(r_0-1)/dt$ 는 반응층의 두께  $(r_0-r)$ 에 반비

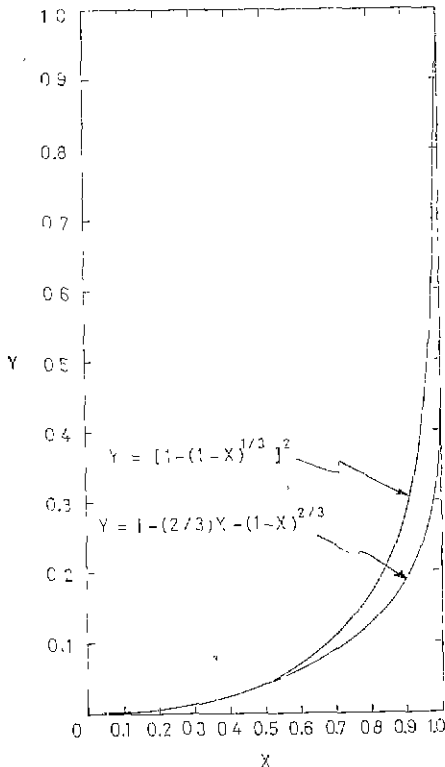


Fig. 2. Comparison of Eq.(12) with Eq. (16)

례하며 그 반비례상수를 k라고 하면 (13)식이 얻어지는데, 이것을 (8)식에 대입하면 (14)

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{k}{r_0-r} \quad (13)$$

식이 얻어진다. 이 (14)식을 (6)식에 대입

$$\frac{dN}{dt} = -4\pi r^2 C_0 \frac{k}{r_0-r} \quad (14)$$

하면 (15)식이 얻어지는데, 반응초기에는

$$k = \frac{I_0 D}{r} \quad (15)$$

$r \approx r_0$ 이므로  $k \approx D$ 가 됨을 알 수 있다. 따라서 반응의 초기에는 Jander 식을 그대로 확산식에 적용시키면 (16)식을 얻을 수 있다.

$$[1 - (1-x)^{1/3}]^2 = (2D/r_0^2)t \quad (16)$$

(12)식과 (16)식의 값은 각각 반응율 x에 대해서 계산하여 그림으로 나타내면 Fig. 2와 같다. 즉, 초기반응에 대해서는 두식의 값이 거의 일치함을 알 수 있다.

### 3. 실험

#### 3.1 시료제조

MgO (>99.0%)와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (>99.0%)의 특급시약 (200 mesh)을 몰비 1:1로 하여 아세트산을 넣고 습식으로 잘 혼합한 다음 강철 주형에서 2100kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 15mmφ×3mm의 pellet을 만들었다. 이것을 공기중에서 silicinit를 발열체로 하는 전기로 속에서 1300±5°C로 하여 20시간 반응시켜 서냉시킨 다음 SiC 언더지토써 시료표면을 언마하여 가열중에 오염되었을 것을 열처리하여 시료표면을 양게 제거하였다. 이 시편을 다시 아세트산중에서 세척하여 적외선 램프로써 10시간 동안 건조시킨 다음 다시 325mesh 이하로 분쇄한 것을 시료로 사용하였다. 이렇게 만든 분말은 X선회절분석법에 의해서 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스퍼럴임을 확인하였다.

#### 3.2 실험장치

실험장치의 개략을 Fig. 3에 나타내었다. Silicinit 발열체를 사용한 전기로에 플라이트관을 설치하고 제조한 시료를 양단에 기체의 출입구를 가진 백금계 용기에 담아서 다시 플라이트 브로트에 실어서 전기로의 중앙에 위치시키고 그 바로 위에 Pt-PtRh 13% 열전대

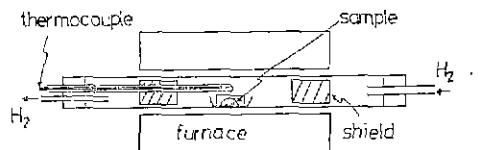


Fig. 3. Schematic view of vaporization apparatus

를 설치하여 온도조절장치에 연결시켰다. carrier gas 인 수소는 capillary 와 마노미터를 사용한 유량계<sup>16)</sup>에 의해서 유속을 1cm<sup>3</sup>/s 로 일정하게 유지시켰다.

3.3 증발속도와 반응율의 측정

증발속도의 측정에는 Langmuri 법, Knudsen 법, transpiration 법<sup>15)</sup> 등이 사용되고 있으나 본 연구에서는 transpiration 법을 사용하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 에 비해서 증발속도가 월등히 큰 MgO 의 우선증발<sup>16)</sup>에 의해서 시료 표면에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 농도가 높은 MgO · nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n > 1) 의 스피넬이 형성되고 이 스피넬의 조직은 매우 치밀하여 이 스피넬층을 통하여 증발물질이 확산하는 단계가 증발속도를 지배하는 것<sup>8)</sup>을 이용하여 본 실험에서는 수소분위기 중에서 시료의 질량이 감소하는 것을 Mg 와 O 의 증발에 기인하는 것으로 하여, 본래시료 중의 MgO 함량에 대한 증발감량의 비를 반응율로 하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 는 거의 증발하지 않으므로<sup>16)</sup> 증발전후의 질량감소량(ΔW), 증발전의 시료중의 MgO 의 함량(W<sub>0</sub>), 그리고 반응율(x)와의 사이에는 다음(17)식이 성립한다.

$$X = \Delta W / W_0 \quad (17)$$

4. 결과 및 고찰

4.1 H<sub>2</sub> 중 에서 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 다결정에 대한 증발

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬 분말에 대하여 1150~1300°C 의 온도범위에서 건조수소를 carrier gas 로 하여 증발실험을 행하였다. 증발량을 측정하여 반응율 X 를 계산하고 식(12)에 대입하여 도시하면 Fig. 4 와 같다. 또한 식(16)에 대입하여도 Fig. 4 와 완전히 일치함을 알 수 있는데 이것은 Fig. 2 에 의해서 반응율이 여기서와 같이 작은 값일 때에는 식(12)와 식(16)이 완전히 일치하게 된다. 따라서 Fig. 1 이 도시한 모델에서와 같이 산소의 농도가 높은 스피넬내부로부터 산소농도가 희박한 외부의 분위기 속으로 산소가 확산해 나가는 속도에 의해서 증발속도가 지배되는 것을 알 수 있다.

확산계수의 값은 식(12) 또는 식(16)에 의해서 Fig. 4 의 각 온도에 대한 직선의 기울기로부터 구할 수 있는데 이렇게 구한 값은 Fig. 6 에 나타내었다. 실험온도의 범위에서 확산계수의 값은 5 × 10<sup>-16</sup> ~ 10<sup>-14</sup> cm<sup>2</sup>/s 을 보여주고 있으며 활성화 에너지값은 91.5 kcal/gmol 이었다. 최소자승법에 의해서 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$D = 28.40 \exp(-91500/RT) \quad (18)$$

4.2 진공중에서 MgO · 2.8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정의 증발

Sata 등<sup>3)</sup>은 MgO · 2.8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정에 대하여 1700

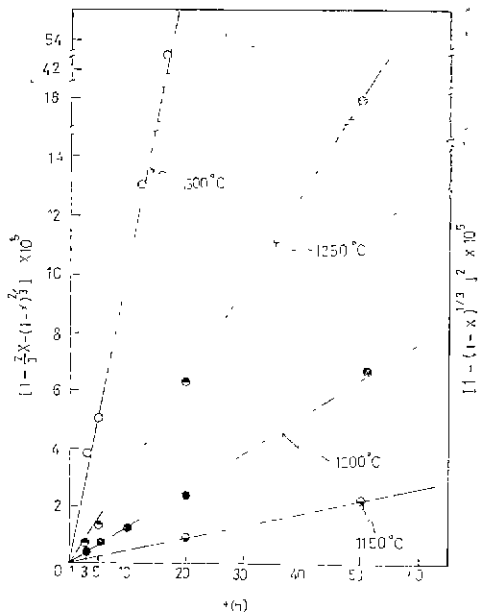


Fig. 4. Time dependence of conversion in vaporization of polycrystalline MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

~1950°C 의 온도범위에서 진공증발을 행하고 초기단계에서는 분해증발이 유효단계이며 초기단계를 지나서 부터는 시간이 경과함에 따라서 폭寬이 눈두단계일 것

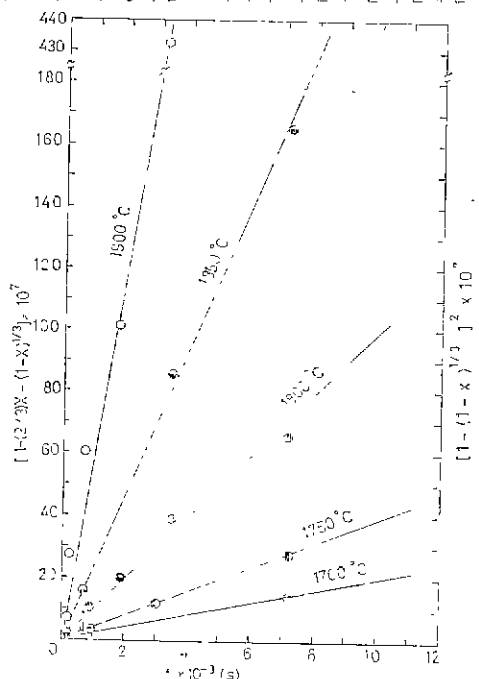


Fig. 5. Time dependence of conversion in vaporization of single crystal MgO·2.8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

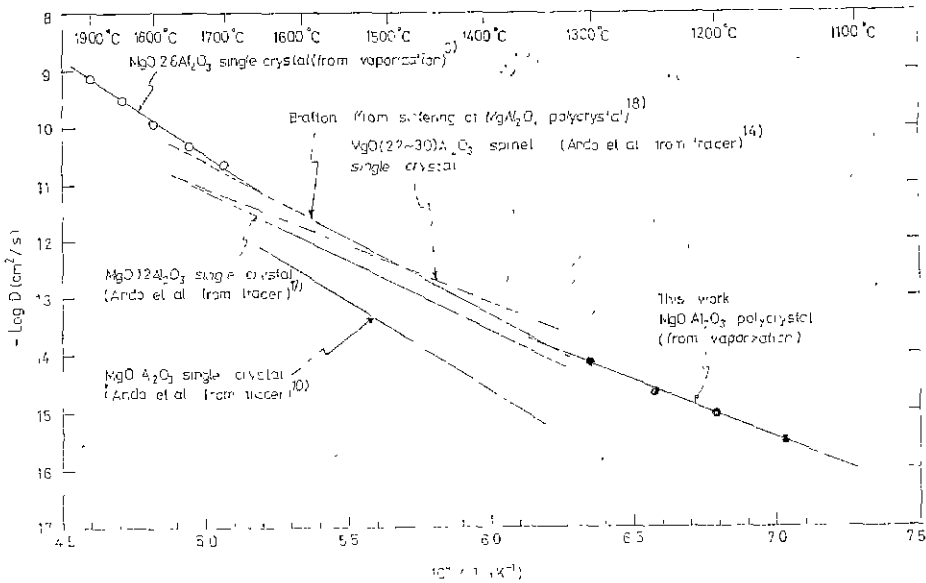


Fig. 6. Oxygen ion diffusion coefficient in MgO·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

이라고 추정하였다. 진공분위기는 산소의 농도가 약 10<sup>-9</sup> atm 정도로서 매우 희박하기 때문에 본 논문에서 제시한 수학적인 모델을 적용할 수 있다. 따라서 sata 등<sup>10)</sup>이 측정해 놓은 증발속도로부터 반응열을 계산하여 식(12)와 식(16)에 적용시켜서 나타낸 것이 Fig. 5이다. 이것 역시 증발속도는 확산에 의해서 유효하고 있음을 뜻하고 있다. 그런데 본 연구에서 제시한 모델에 적용시키면 초기 단계에서부터 확산을 속과정으로 나타나게 된다. 그 조성이 연속적으로 변화하는 스피넬의 경우에는 오히려 처음부터 확산에 의해서 증발이 일어나는 것이 당연하리라고 믿어진다.

Fig. 5의 직선의 기울기로부터 확산계수를 계산하던 다음식과 같이 되는데

$$D = 3.20 \times 10^6 \exp(-155600/RT) \quad (19)$$

이것을 Fig. 6에 나타내었다. 확산계수는 1700~1950°C 범위에서 10<sup>-12</sup>~10<sup>-10</sup>cm<sup>2</sup>/s의 값을 보여주고 있다. 그리고 활성화에너지의 값은 155.65cal/g mol로서 저온이며 다 결정분말인 경우에 비해서 큰 값을 나타내고 있는데 이것은 고유확산(intrinsic diffusion)에 의한 것임을 뜻하고 있다. Fig. 6에는 동위원소법에 의해서 MgO·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스피넬에 대하여 산소의 확산계수를 구한 값들<sup>10,14,17)</sup>과 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 소결과정이 산소이온의 확산에 의해서 지배된다는 Bratton<sup>18)</sup>의 연구결과를 함께 비교하여 나타내었다. 증발실험에 의해서 얻은 확산계수의 값은 동위원소법과 소결법으로부터 구한 값

과 매우 유사한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 스피넬의 증발속도는 스피넬층의 산소의 확산에 의해서 지배되고 있음을 알 수 있다.

지금까지 확산계수는 동위원소법 또는 소결법에 의해서 측정되어 왔으나 지배적인 확산종(diffusion species)을 알 수 있을 때에는 증발법에 의해서도 매우 정확하게 측정할 수 있음을 알 수 있다. 단지 증발법에 의해서 확산계수를 구할 때에는 그 시료는 불균일증발(incongruent vaporization)을 해야하며 또 그 표면조각이 치밀해야하는 조건이 있게 된다. 실제로 LaCrO<sub>3</sub><sup>19)</sup>는 증발하면 표면에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 생성하지만 그 조적이 치밀하지 못하고 다공질이어서 증발속도는 확산에 의해서 지배되지 않음이 밝혀진 바 있다.

### 5. 결 론

MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스피넬 다결정 분말을 1150~1300°C의 온도범위와 수소분위기하에서 증발시켜 증발속도를 구하고 본 연구에서 제시한 증발모델에 적용시킴으로써 확산계수를 측정하였다. 또 1700~1950°C의 온도에서 MgO·2.8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스피넬 단결정을 진공증발시켜서 증발속도를 구해놓은 문헌치를 이 모델에 적용시켜 확산계수를 구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 1150~1300°C의 온도범위에서 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스피넬에 대한 산소이온의 확산계수는 다음과 같이 구하였다.

$$D=28.4\exp(-91500/RT)$$

2) 1700~1950°C의 온도범위에서  $MgO \cdot 2.8Al_2O_3$  스피넬 단결정에 대한 산소이온의 확산계수는 다음과 같이 구할 수 있었다.

$$D=3.20 \times 10^6 \exp(-155600/RT)$$

3) 고온이고 단결정인 경우에 대한 확산의 활성화에너지는 155.6kcal/g mol로서 저온이고 다결정인 경우에 대한 값 91.5kcal/g mol보다 커서 이것은 고온일 때는 고유확산에 의한 것이고 저온일 때는 불순물의 영향이 작용한 것으로 생각된다.

### 참 고 문 헌

- H. L. Lee and C. E. Kim, "High Temperature Vaporization of High Melting Point Oxides," *Hwahak Konghak* **16**(5) 333-340 (1978).
- T. Sata and Y. Uchida, "Vaporization Process of CaO from CaO-stabilized Zirconia Body," *Yogyo-Kyokai-Shi* **79**(4) 110-118 (1971).
- T. Sata and T. Yokoyama, "Vaporization Rate of MgO from Spinel Single Crystal in Vacuum," *Yogyo-Kyokai-Shi* **81**(4) 170-177 (1973).
- T. W. Choi and H. L. Lee, "Oxidation Mechanism of SiC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **18**(2) 87-90 (1981).
- H. L. Lee, T. W. Choi, and J. W. Kim, "Oxidation Mechanism of  $Si_3N_4$ ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **17**(4) 197-202 (1980).
- H. L. Lee and T. Sata, "Vacuum Vaporization of the System  $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ ," *Yogyo-Kyokai-Shi* **86**(3) 136-144 (1978).
- K. Matsumoto and T. Sata, "Effect of Ca-Addition upon the Vaporization of  $LaCrO_3$  in Vacuum," *Yogyo-Kyokai-Shi* **89**(2) 68-73 (1981).
- T. W. Choi and H. L. Lee, "Reduction Mechanism of  $Fe_2O_3$ ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **18**(3) 152-156 (1981).
- H. L. Lee and S. C. Choi,
- K. Ando and Y. Oishi, "Self-diffusion of Oxygen Ion in  $MgAl_2O_4$  Single Crystal," *Yogyo-Kyokai-Shi* **80**(8) 224-326 (1972).
- R. E. Carter, "Mechanism of Solid-State Reaction between Magnesium Oxide and Aluminum Oxide and between Magnesium Oxide and Ferric Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(3) 116-120 (1961).
- L. Navian, "Preparation and Properties of Spinel made by Vapor Transport and Diffusion in the System  $MgO-Al_2O_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(9) 434-446 (1961).
- K. Shirasuka and G. Yamaguchi, "The Orientation of Spinel formed by  $MgO-Al_2O_3$  Solid State Reaction between 1400° and 1100°C," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **81**(3) 97-101 (1973).
- K. Ando and Y. Oishi, "Self-Diffusion Coefficients of Oxygen Ion in Single Crystals of  $MgO-nAl_2O_3$  Spinels," *J. Chem. Phys.*, **61** 625 (1974).
- H. L. Lee and C. E. Kim, "High Temperature Vaporization of High Melting Point Oxides," *Hwahak Konghak* **16**(5) 333-340 (1978).
- H. L. Lee, Doctor Thesis, "High Temperature Vaporization in the System  $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ ," pp. 188-209 (1978).
- K. Ando and Y. Oishi, "Oxygen Diffusion in  $MgO-Al_2O_3$  Spinel Enhanced by Phase Boundaries with Precipitated Corundum," *Yogyo-Kyokai-Shi* **83**(8) 417-418 (1975).
- R. J. Bratton, "Initial Sintering Kinetics of  $Mg-Al_2O_4$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8) 417-419 (1969).
- K. Matsumoto and T. Sata, "Effect of Ca-addition upon the Vaporization of  $LaCrO_3$  in Vacuum," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**(2) 68-73 (1981).