MĚŘENÍ KOEFICIENTŮ SAMODIFÚZE KYSLÍKU

JAN DOSKOČIL

Silnice, n. p., Hradec Králové

Došlo dne 7. 9. 1973

Měření koeficientů samodifúze kyslíku je zpravidla založeno na heterogenní izotopické výměně $^{18}O/^{16}O$. V referátu jsou popsány principy všech dostupných metod a jejich stručné zhodnocení. Práce dále obsahuje tabulky základních parametrů samodifúze kyslíku v řadě pevných látek.

ÚVOD

Jednou ze základních informací, potřebných k bližšímu pochopení difúzí řízených reakcí v soustavách pevných látek, je znalost koeficientů samodifúze kyslíku. Způsobům určování jejich hodnot byla zejména v posledním desetiletí věnována v literatuře značná pozornost. Pomineme-li jednak nepřímé cesty, při nichž se velikost koeficientu samodifúze kyslíku D odvozuje z kinetiky dějů řízených touto difúzí (růst krčků u kulových částic nebo smršťování objemových vzorků při slinování) [1] a z měření iontové vodivosti [2], jednak některé vysloveně speciální techniky měření D ve sklech [3], je možno sledovat samodifúzi kyslíku v pevných látkách přímými metodami, založenými na využití značených atomů. Protože však kyslík nemá žádné radioaktivní izotopy vhodné pro aplikaci některé z technik, obvyklých při měření kationtové samodifúze, je nutno určovat koeficienty jeho samodifúze pomocí stabilních izotopů, přičemž lze s výhodou využít snadné výměnné reakce kyslíku mezi plynnou a pevnou fází [4].

Zahřívá-li se vzorek zkoumané látky v atmosféře obohacené stabilním izotopem kyslíku (např. ^{18}O), pak následkem výměnné reakce na fázovém rozhraní vstupuje ^{18}O do mřížky kyslíkaté pevné látky a difunduje dovnitř, zatímco ^{18}O (zastoupení ^{18}O v přírodním kyslíku zde můžeme zanedbat) putuje zevnitř pevné látky k fázovému rozhraní, kde vymění své polohy s izotopy kyslíku z plynné fáze:

$$^{16}O^{18}O_{(g)} + {}^{16}O^{2-}_{(s)} \rightleftharpoons {}^{16}O^{16}O'_{(g)} + {}^{18}O^{2-}_{(s)}.$$

Celý proces se skládá ze tří následných dějů, z nichž jeden, nejpomalejší, určuje výslednou rychlost: 1. difúze vyměňované složky plynnou fází k povrchu pevné fáze, 2. vlastní výměnná reakce na rozhraní plynné a pevné fáze a 3. difúze vyměňované složky dovnitř pevné látky. Heterogenní izotopické výměny lze využít pro stanovení koeficientů samodifúze kyslíku, jestliže děje (1) a (2) probíhají podstatně rychleji než děj (3).

Pro vlastní vyměření je pak možno podle vlastností zkoumané látky, přístro-

jových možností a kvality požadovaných informací zvolit některou z řady metod, které se navzájem liší různými experimentálními podmínkami a způsoby vyhodnocení.

METODY MĚŘENÍ

Hmotová spektrometrie plynných vzorků

Při výpalu vyšetřované látky v kyslíkové atmosféře, obohacené stabilním izotopem ^{18}O, se následkem izotopické výměny na fázovém rozhraní a difúze ^{18}O do pevné fáze postupně mění izotopické složení plynné fáze. Je tedy zřejmé, že časové závislosti poklesu koncentrace ^{18}O v atmosféře obklopující vzorek je možno využít pro měření koeficientu samodifúze kyslíku v pevné látce. Koncentrační změny v kyslíkové atmosféře lze snadno stanovit hmotovou spektrální analýzou plynných vzorků, odebíraných ve zvolených časových intervalech z reakčního prostoru. Experimentální podmínky přitom musí být voleny tak, aby byl vzorek umístěn v omezeném množství kyslíku obohaceném ^{18}O, přičemž množství plynu odebrané k analýze musí být zanedbatelné vzhledem k jeho celkovému objemu. Rozložení ^{18}O v plynné fázi musí být homogenní a pevný vzorek je nutno použít v takové formě, aby se během výpalu jeho povrch neměnil (např. slinováním) a aby byla zaručena rychlá výměna izotopů kyslíku na fázovém rozhraní.

Řešením 2. Fickova zákona pro případ difúze z omezeného a promíchávaného plynného prostředí do tenké desky (popř. řešením analogického případu sdílení tepla) se zabývalo několik autorů. March a Weaver [5] dospěli použitím metody integrálních rovnic ke vztahům, jejichž numerické zpracování poněkud těžkopádné. Vhodnější formu řešení získali pomocí Laplaceovy transformace Carslaw a Jaeger [6], Berthier [7] a Wilson [8]:

$$1 - \frac{W}{W_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda(1+\lambda)}{1+\lambda^2+\lambda^2 q_n^2} \exp(-q_n^2 \tau), \tag{1}$$

přičemž $\tau = Dt/l^2$ a kde W je celkové množství ^{18}O vyměněné za čas t, W_∞ je celkové množství ^{18}O vyměněné za čas $t = \infty$, λ je tzv. poměr efektivních objemů, daný počtem molů ^{18}O v plynné fázi k počtu molů ^{18}O v pevné fázi n_g/n_s, D je difúzní koeficient, $2l$ je tloušťka vzorku a q_n jsou postupné kladné nenulové kořeny rovnice

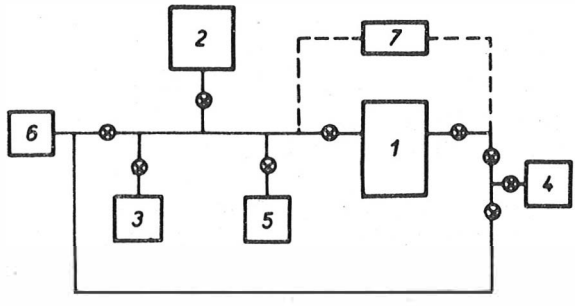
$$\operatorname{tg} q + \lambda q = 0. \tag{2}$$

Podrobněji se tímto i jinými způsoby výpočtu koeficientů samodifúze kyslíku zabývá autor ve své dřívější práci [10], kde rovněž uvádí tabulky, usnadňující matematické zpracování experimentálních výsledků.

Ze vztahu [1] lze snadno určit koeficient samodifúze kyslíku graficky tak, že se pro danou hodnotu sestrojí teoretická křivka $(1 - W/W_\infty)$ proti $\tau^{1/2}$. Z ní se pak zjistí hodnoty bezrozměrných parametrů $\tau^{1/2}$, odpovídající experimentálně stanoveným hodnotám $(1 - W/W_\infty)$, a ze směrnice lineární závislosti $\tau^{1/2}$ na $t^{1/2}$ se určí koeficient samodifúze D. Experimentální stupeň izotopické výměny je přitom dán výsledky hmotové spektrální analýzy plynných vzorků, odebíraných ve zvolených časových intervalech z reakčního prostoru:

$$1 - \frac{W}{W_\infty} = \frac{p - p_\infty}{p_2 - p_\infty}. \tag{3}$$

Experimentální uspořádání difúzního výpalu musí být samozřejmě v souladu s podmínkami, pro něž byly odvozeny příslušné matematické vztahy. Základní uspořádání aparatury pro izotopickou výměnu je zřejmé z obr. 1. Výměnná nádobka *1*, umístěná ve vyhřívaném prostoru pícky, je zpravidla zhotovena z platinorhodiové slitiny, která má přijatelnou mechanickou pevnost i odolnost vůči kyslíku. Pro nižší teploty je možno použít i křemenného skla nebo lépe mullitu, z něhož probíhá výměna kyslíku jen nepatrně [16]. Po vyčerpání vývěvou *5* se do reakčního prostoru napustí z rezervoáru *2* potřebné množství izotopu kyslíku. V místě *4* lze odebírat plynné vzorky k hmotově spektrální analýze. Promíchávání plynu ve výměnném prostoru je zajištěno buď elektromagnetickou pumpou *7*, nebo při vhodném uspořádání pouhou konvekcí. Podrobné popisy různých zařízení, lišících se ovšem jen v detailech, jsou zpravidla uváděny v původní literatuře. Pokud však fyzikálně chemické vlastnosti vyšetřované látky nedovolují výpal přímo v kyslíkové atmosféře, jako např. u UO_2 [19], [20], je nutno volit poněkud odlišnou techniku.



Obr. 1. Schéma aparatury pro izotopickou výměnu; 1 — výměnná nádobka s pickou, 2 — rezervoár izotopu kyslíku, 3 — plnicí zařízení, 4 — odběr vzorků, 5 — manometr, 6 — vývěva, 7 — zařízení pro cirkulaci plynu.

Heterogenní izotopická výměna byla poprvé použita při studiu lability povrchových kyslíkových atomů v pevných kysličnících [14]. Pro její aplikaci k měření průběhu samodifúze kyslíku v pevných látkách mají základní význam práce Haula [15], [16] a Kingeryho [17], [18].

Aktivační metody

Metoda izotopické výměny, při níž se koeficient samodifúze kyslíku určuje z hmotově spektrometrických stanovení úbytku ^{18}O v plynné atmosféře, umožňuje měřit pouze celkový tok hmoty. Nemůže však poskytovat žádné informace o způsobu rozložení vyměňovaného izotopu v pevném vzorku, nutné zejména pro bližší objasnění mechanismu samodifúze. Pro tyto účely je nutno stabilní izotop kyslíku ^{18}O nebo ^{17}O nadifundovaný do pevné látky převést jadernou reakcí ve vhodný radioaktivní izotop, který by pak bylo možno identifikovat některou z běžných radiochemických technik. Jiná skupina aktivačních metod je založena na proměřování záření, které vzniká během aktivace vzorku s nadifundovaným stabilním izotopem kyslíku.

Při použití aktivačních metod je difúzní výpal zpravidla uspořádán tak, že se pevný vzorek tloušťky $L \geqq 4{,}66 \sqrt{D \cdot t}$ [21] zahřívá v kyslíkové atmosféře

o konstantním izotopickém složení. Za těchto podmínek a za předpokladu ustavení rovnováhy mezi plynnou fází a povrchem fáze pevné vede řešení 2. Fickova zákona ke vztahu [9]:

$$c = c_0 \operatorname{erfc} x/2\sqrt{Dt}, \tag{4}$$

kde c je koncentrace difundující složky ve vzdálenosti x a čase t,
c_0 je koncentrace v plynné fázi a D je difúzní koeficient.

Jestliže je rychlost difúze limitována povrchovou výměnou a předpokládáme-li, že rychlost této výměny je úměrná rozdílu chemických potenciálů mezi plynnou fází a povrchem pevné fáze, je difúzní profil popsán vztahem [22]

$$c = c_0\left[\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \exp\left(hx + h^2Dt\right)\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt}\right)\right], \tag{5}$$

kde $h = \alpha/D$ a α je koeficient výměny, definovaný vztahem

$$\alpha(c_0 - c_s) = -D\frac{\partial c}{\partial x}, \tag{6}$$

kde c_s je poměr $^{18}O/^{16}O + {}^{18}O$ na povrchu pevné fáze.

Existuje celá řada jaderných reakcí [24], např. typu (n, γ), (n, p), (t, n), (γ, n), jimiž lze aktivovat stabilní izotopy kyslíku. Pro daný účel však prakticky připadají v úvahu jen reakce ^{18}O (p, n) ^{18}F, ^{17}O (d, n) ^{18}F, ^{18}O (p, α) ^{15}N, ^{17}O (^3He α) ^{16}O a ^{18}O (p, γ) ^{19}F, při nichž jsou produkovány záření nebo radioaktivní izotopy, které svými vlastnostmi umožňují snadné určení difúzního koeficientu.

Použití reakce $^{18}O(p, n)\,^{18}F$.

Technicky nejpřístupnější aktivační metodou je postup, použitý již dříve při výzkumu mechanismu fotosyntézy [25] a měření tloušťky kysličníkových vrstev na kovech [24] a pro studium samodifúze kyslíku rozpracovaný Conditem a Holtem [26]. Pevný vzorek se po izotopické výměně rozřízne podél difúzní dráhy a nábrus tohoto řezu se ozáří ve van de Graaffově urychlovači nebo cyklotronu protony o energii ~ 2,7 MeV. Stabilní izotop kyslíku ^{18}O, přítomný v difúzní vrstvě, se jadernou reakcí typu (p, n) přemění na radioaktivní ^{18}F, který emituje 0,67 MeV pozitrony a má poločas rozpadu 112 min. Autoradiograficky získaná křivka rozložení ^{18}F je pak obrazem rozložení ^{18}O ve vzorku.

Protony mohou ovšem aktivovat i řadu jiných prvků, ale produkty příslušných jaderných reakcí mají ve srovnání s ^{18}F většinou velmi krátký poločas rozpadu, takže jejich aktivita ještě před zahájením autoradiografické expozice vymizí. Větší nepříjemnosti může způsobovat přítomnost Cr, Fe, Cu, Zr, Li, B, Ca, Ti, Ni, Ge, Sr, Zn, Cd, Se a Ag ve vzorku [24], [26], [27]. Jak je zřejmé z tab. I [27], [28], lze interferující reakce většinou eliminovat použitím protonů o energii nižší, než je prahová energie aktivace uvedených prvků.

Jaderný průřez reakce ^{18}O (p, n) ^{18}F je maximální (500 mbarn) při 5 MeV [24], v praxi je však vhodnější bombardovat vzorek protony o energii 2,7 MeV. Tato hodnota sice leží těsně nad prahovou energií reakce, 2,6 MeV, ale jednak umožňuje potlačit nežádoucí aktivaci jiných prvků, jednak zaručuje, že je aktivována jen povrchová vrstva (do 5 μm) vzorku. Navíc lze pro získání

Tabulka I

Základní charakteristiky některých jaderných reakcí typu (p, n)

Prvek	Reakce	σ [mbarn] (4 MeV)	$t^{1/2}$	Typ rozpadu	Prahová energie (MeV)
O	^{18}O (p, n) ^{18}F	150	1,8 h	β^+	2,6
Ti	^{47}Ti (p, n) ^{47}V	20	31 m	β^+	3,8
	^{48}Ti (p, n) ^{48}V		16 d	β^+, K	5,0
Ni	^{60}Ni (p, n) ^{60}Cu		25 m	β^+, K	7,0
	^{61}Ni (p, n) ^{61}Cu	50	3,3 h	β^+	2,0
	^{62}Ni (p, n) ^{62}Cu		9,9 m	β^+	4,7
	^{64}Ni (p, n) ^{64}Cu	80	12,8 h	β^+	2,5
Cu	^{63}Cu (p, n) ^{63}Zn	80	38 m	β^+	2,7
	^{65}Cu (p, n) ^{65}Zn		250 d	β^+	4,2
Zn	^{66}Zn (p, n) ^{66}Ga		9,2 h	β^+	6,1
	^{67}Zn (p, n) ^{67}Ga	60	3,3 d	K	2,0
	^{68}Zn (p, n) ^{68}Ga	100	68 m	β^+	3,5
Cr	^{52}Cr (p, n) ^{52}Mn		5,7 d	β^+, K	5,6
	^{52}Cr (p, n) ^{52m}Mn		21,3 m	β^+, IP	5,6
Fe	^{56}Fe (m, n) ^{56}Co		77,3 d	β^+, K	5,5
	^{57}Fe (p, n) ^{57}Co	100	270 d	K, e	2,8
Sr	^{87}Sr (p, n) ^{87}Y		80 h	β^+, K	2,9
	^{87}Sr (p, n) ^{87m}Y		14 h	IP, e	3,3
	^{88}Sr (p, n) ^{88}Y		105 d	β^+, K	4,5
Ag	^{187}Ag (p, n) ^{187}Cd		6,7 h	β^+, K	2,2
Ba	^{136}Ba (p, n) ^{136}La		10 m	β^+, K	4,1

dostatečné aktivity s výhodou využít prvního rezonančního píku při 2,65 MeV s jaderným průřezem okolo 40 mbarn [29].

Radiační vlastnosti ^{18}F i skutečnost, že je aktivován jen povrch vzorku, umožňují zjistit distribuci ^{18}F (a tím ^{18}O) podél difúzní dráhy autoradiografickou technikou. Potřebnou dobu expozice lze určit podle aktivity vzorku změřené experimentálně, nebo odhadnuté přibližným výpočtem [31]. Autoradiogram je možno exponovat buď v tlakové komůrce [32] na desky s vhodnou jadernou emulzí citlivou na částice β, nebo lépe na „stripping" filmy, které zaručují intimní kontakt mezi povrchem vzorku a emulzí. Kvantitativní vyhodnocení autorodiagramů je však stále ještě problematické a pro získání přesnějších výsledků je nutno brát do výpočtu příslušné korekce [33].

Metoda protonové aktivace ^{18}O s autoradiografickým vyhodnocením je používána především při studiu difúze po hranicích zrn, a to jak z hlediska kvalitativního [26], [34], tak i pro kvantitativní srovnání s difúzí objemovou [35], [36]. J. Holt při měření samodifúze kyslíku v CoO [37] aplikoval kromě autoradiografie i techniku postupného snímání vrstev vzorku a měření aktivity jeho povrchu po ozáření. Velmi zajímavé je také použití reakce ^{18}O (p, n) ^{18}F při výzkumu mechanismu vzniku spinelů [38]; s problematikou samodifúze však souvisí jen z experimentálního hlediska.

Použití reakce ^{17}O (d, n) ^{18}F.

Pokud jde o experimentální techniku difúzního výpalu, jaderné reakce i způsobu vyhodnocení, jedná se o metodu prakticky shodnou s protonovou

aktivací ^{18}O. Jaderný průřez reakce ^{17}O (d, n) ^{18}F je sice poněkud nižší, ale zcela postačující k vyvolání potřebné aktivity. Stabilní izotop kyslíku ^{17}O je dražší a obtížněji dostupný než ^{18}O, jeho aktivace je však snadnější a levnější (deuterony o energii 1,0 MeV ve van de Graaffově urychlovači) a interferovat může jen několik málo prvků (B, Na, Si). Dosud bylo popsáno použití této reakce jen pro identifikaci difúze po hranicích zrn v MgO [34] a při výzkumu mechanismu slinování [39].

Použití reakce ^{18}O (p, α) ^{15}N.

Povrch vzorku s nadifundovaným ^{18}O se postupně po tenkých vrstvách sbrušuje nebo odleptává a bombarduje protony o energii 400—600 kV. Jadernou reakcí ^{18}O (p, α) ^{15}N vzniká záření α, jehož intenzita je úměrná obsahu ^{18}O na povrchu vzorku. Ze závislosti výšky spektra tohoto záření na hloubce difúze lze pak snadno určit koncentrační profil ^{18}O ve vzorku vyšetřované látky.

Jaderná reakce je při dané energii protonů selektivní [51], takže nemůže docházet k interferenci s podobnou reakcí jiných nuklidů, přítomných ve vyšetřované látce. Tato metoda, vyvinutá Amselem pro měření rozložení kyslíku v anodických oxidických filmech [40], byla použita ke studiu difúze kyslíku v křemeni [41], [42] a v UO_2 [43]. Podobným postupem byl určen koeficient samodifúze v UO_2 pomocí jaderné reakce ^{18}O (p, γ) ^{19}F [23].

Lees a kol. [44], [45] vypracovali alternativní způsob použití dané jaderné reakce, při němž se využívá rezonančního záchytu protonů při energii 1,765 MeV. Při této energii bombardujících protonů přispívá k odpovídajícímu píku v α-spektru jen ^{18}O, který je při povrchu vzorku, protože hlouběji energie protonů rychle klesá pod rezonanční hodnotu. Postupným zvyšováním energie dopadajících protonů se rezonance excituje vždy v určité hloubce pod povrchem vzorku a tato hloubka je funkcí použité energie. Tím se příslušný pík v α-spektru posunuje a jeho poloha závisí na hloubce, v níž dochází k excitaci, koncentrace ^{18}O v této vzdálenosti od povrchu vzorku je pak dána plochou pod uvedeným píkem. Tato metoda je na rozdíl od předcházející nedestruktivní a autoři, kteří ji použili ke studiu difúze kyslíku v TiO_2 [45], dosáhli velmi dobré shody s výsledky jiných autorů.

Použití reakce ^{17}O (^{3}He, ^{4}He) ^{16}O.

Po výpalu v kyslíkové atmosféře obohacené stabilním izotopem ^{17}O je vzorek bombardován ve van de Graaffově urychlovači ionty ^{3}He o energii 5,3 MeV. Produktem interakce jsou částice α, jejichž energie je funkcí tloušťky vrstvy, ve které jsou generovány. Pozorovanou závislost množství emitovaných částic α na jejich energii lze tedy převést na vztah mezi relativním množstvím atomů ^{17}O a hloubkou difúze. Tato metoda, která je použitelná v případech, kdy tloušťka vytvořené difúzní vrstvy není větší než 5 μm (rozlišovací schopnost okolo 0,1 μm), byla aplikována Olleheardem [46] a Coxem a Royem [47] při studiu difúze kyslíku v kysličníkové vrstvě vytvářené na zirkonu.

Hmotová spektrometrie pevného vzorku

Někteří autoři se pokusili určit koncentrační křivku ^{18}O v pevném vzorku po izotopické výměně přímo bez předchozí aktivace. Zajímavý způsob zvolil

Austerman při studiu samodifúze kyslíku v BeO [48]. Po izotopické výměně postupně sbrušoval tenké vrstvy vzorku, které redukoval uhlíkem [49]. Vzniklý CO, obsahující ^{16}O a ^{18}O ve stejném poměru jako vzorek, pak podroboval hmotově spektrální analýze.

Simpson a Carter, kteří změřili koeficient samodifúze kyslíku v ZrO_2 [22], rozřezali po izotopické výměně vzorek na tenké vrstvy ($\sim$ 50 μm), které pak postupně umísťovali do wolframové pícky, připojené k ionizační komoře hmotového spektrometru, ve které byly páry ZrO_2 ionizovány elektronovým paprskem na ZrO^+. Koeficient samodifúze kyslíku byl pak určen ze vzájemného porovnání velikosti píků, odpovídajících $^{91}Zr\,^{18}O^+$ a $^{91}Zr\,^{16}O^+$.

Obecněji aplikovatelný je způsob, který využívá hmotového spektrometru s jiskrovým zdrojem [50], [90]. Difúzní vrstva je vytvořena buď izotopickou výměnou s plynnou fází, nebo výpalem páru tablet, z nichž jedna je předem obohacena ^{18}O. Pevný vzorek je pak postupně sbrušován a jeho povrch podrobován analýze. Jiskrou vytvářenou mezi vnější tantalovou elektrodou a povrchem vzorku se excitují atomy kyslíku a emitované kladné ionty $^{18}O^+$ a $^{16}O^+$ jsou zaznamenávány na fotografickou desku s iontově citlivou emulzí. Koncentrační poměr $^{18}O/^{16}O + {}^{18}O$ se pak určí fotometrickým proměřením intenzit příslušných linií. Nestálý charakter jiskry, hloubka jiskrou vytvářeného kráteru a nutná kalibrace fotografických desek způsobují, že výsledky jsou zatíženy značnou chybou. Navíc, jak bylo zjištěno při pokusu o určení koeficientu samodifúze kyslíku v UO_2 [43], je při koncentraci ^{18}O pod 2 at % rozlišení čar $^{18}O^+$ a $^{16}OH_2^+$ velmi obtížné, takže zjištěné hodnoty D jsou systematicky vyšší.

Další možný způsob přímé analýzy postupně sbrušovaného povrchu vzorku představuje hmotová spektrometrie s laserovým zdrojem [52]. Tato metoda, která je teprve na počátku vývoje, ukázala již dobrou reprodukovatelnost a možnost přesné lokalizace laserového paprsku. Její citlivost je však zatím limitována koncentrací 5 at % ^{18}O [43].

Nejpřímější cestou k získání koncentrační křivky ^{18}O je lokální analýza povrchu pevného vzorku, kterou v poslední době umožnili Castaing a Slodzian vyvinutím hmotového spektrometru s iontovou mikrosondou [53]. Přístroj který je z funkčního hlediska analogický elektronovému mikroanalyzátoru, měří iontovou emisi, vyvolanou interakcí primárního paprsku iontů argonu s malou oblastí povrchu vzorku. To umožňuje kvantitativní určení buď poměru $^{18}O/^{16}O$ v jednotlivých bodech (⌀ 2—3 μm) povrchu vzorku rozříznutého podél difúzní dráhy, nebo přímo koncentračního profilu ^{18}O, pohybuje-li se při analýze vzorek ve směru difúze. Kromě toho lze ze snímku sekundárních iontů, získaného plošnou analýzou povrchu pevného vzorku, identifikovat i eventuální difúzi po hranicích zrn. Konečně je možno měřit i sekundární iontovou emisi při postupně hlubším pronikání primárního iontového paprsku a určovat tak poměr $^{18}O/^{16}O$ ve směru od povrchu dovnitř vzorku. Hmotově spektrálního iontového mikroanalyzátoru použili Marin a Contamin [43] k určení koeficientů samodifúze kyslíku v UO_2 a dosáhli velmi dobré shody s výsledky získanými jinými metodami. Jisté omezení této perspektivní metody je v tom, že sekundární iontová emise závisí na vzájemné orientaci svazku bombardujících iontů a jednotlivých krystalů, což může částečně zkreslovat výsledky při analýze polykrystalických vzorků.

ZÁVĚR

Izotopická výměna mezi plynnou a pevnou fází spojené s hmotově spektrální analýzou vzorků atmosféry obklopující pevný vzorek je dosud stále nejužívanější metodou, přestože není schopna poskytovat žádné informace o charakteru rozdělení nadifundovaného izotopu kyslíku v pevném vzorku. Její předností je poměrně jednoduchá příprava vzorků i konstrukce aparatury, dostupnost potřebného přístrojového vybavení a konečně i rychlost měření a matematického zpracování výsledků.

Aktivační metody jsou, pokud jde o uspořádání difúzního výpalu, rovněž náročné. Obtížnější příprava vzorků pro aktivaci a zejména nákladná aktivace v ne vždy dobře dostupných zařízeních však způsobují, že tyto metody, přes svou nespornou přednost, kterou je možnost určení koncentrační křivky, jsou poměrně zřídka používány. K tomu přistupuje ještě dosavadní nedostatečnost kvantitativní autoradiografie, takže hlavní uplatnění těchto metod je v současné době při kvantitativním posuzování eventuální difúze po hranicích zrn.

Aplikace přímé hmotově spektrální analýzy sbrušovaných tenkých vrstev vzorku je často omezena vlastnostmi studované látky. Přitom technika sbrušování není příliš jednoduchá a může být snadno zdrojem chyb. Ideálním řešením se zdá být použití iontových mikroanalyzátorů, což jsou ovšem v současné době přístroje naprosto unikátní. Lze však předpokládat, že v budoucnu bude tato metoda stále častěji používána především pro svou možnost měřit přímo a s dostatečnou přesností koncentrační křivku použitého izotopu kyslíku v pevném vzorku.

Značným problémem při určování koeficientů samodifúze v kyslíkatých pevných látkách je reprodukovatelnost výsledků. Zkušenost ukazuje, že zřídkakdy je dosaženo lepší než 50 % shody výsledků měření dvou různých autorů za údajně stejných experimentálních podmínek, kdežto obdobné odchylky u alkalických halogenidů nebo kovů jsou často jen 2—5 %. Hlavní příčinou tohoto stavu je především různý a poměrně značný obsah nečistot ve studovaných materiálech, a to jak u monokrystalů jednoduchých kysličníků, tak zejména u složitějších polykrystalických látek, u kterých pak navíc ovlivňují měření hranice zrn, jejich velikost a orientace i pórovitost vzorků. Přesnost měření může být ovlivněna i změnou vlastností vzorku během difúzního výpalu, způsobenou slinováním, odpařováním, tvorbou nebo anihilací defektů a kontaminací materiálem pece nebo atmosférou. Určité obtíže může způsobovat i nepřesné měření teploty a její regulace zvláště při vysokých teplotách a změny tlaku atmosféry obklopující vzorek.

Vliv většiny těchto faktorů nelze za současného stavu eliminovat nebo omezit a tak nezbývá než přesně charakterizovat vlastnosti vzorku a definovat termodynamický stav celého systému. Změřený difúzní koeficient se pak ovšem vztahuje jen na daný vzorek, a nelze proto zcela nekriticky přejímat hodnoty jiných autorů.

DODATEK

Přehled parametrů samodifúze kyslíku v pevných látkách

Zatímco základní údaje o kationtové samodifúzi v oxidických pevných látkách byly přehledně zpracovány již v řadě publikací, o samodifúzi kyslíku jsou

Tabulka II

Základní parametry samodifúze kyslíku

Látka	Vlastnosti	Teplotní oblast [°C]	D_0 [$cm^2 . s^{-1}$]	Q [$kcal . mol^{-1}$]	Metoda	Poznámka	Literatura
BeO	PC, hutnost 93 %, příměsi: Al 3000 ppm, ostatní < 1000 ppm	1600—1900	$5,2 . 10^{-7}$	42,9	2	přednostní difúze po hranicích zrn	48
BeO	SC, S, příměsi: Fe 25 ppm, Li 20 ppm, Mo 1200 ppm, B, Si, Pb, Mg, Na < 10 ppm	1300—1700	$2,95 . 10^{-5}$	68,5	1	$p_{O_2} = 310$ torr	54
MgO	SC periklas, příměsi: Si 0,01 %., K, Fe, Ca, ≦ 0,01 %, Al, Ag, Cr, Cu < 0,01 %	1300—1750	$2,5 . 10^{-6}$	62,4	1	$D \sim P_{O_2}^{1/2}$	74
Al_2O_3	PC,S, příměsi: Mg, Ca, Fe, Ga, Mn, Si < 0,01 %	1200—1780	2,0	110,0	1		55
Al_3O_2	SC, S, příměsi: Mg, Ca, Fe, Ga, Mn, Si < 0,01 %	1200—1600 1600—1780	$6,3 . 10^{-8}$ $1,9 . 10^{-3}$	57,6 152,0	1		55
SiO_2	tavený křemen, S ⌀ 20 μm, PS	850—1250	$2 . 10^{-9}$	29,0	1	O_2 difunduje v molekulární formě	56
SiO_2	tavený křemen, válček	925—1225	$1,51 . 10^{-2}$	71,2	1	intersticiální mechanismus	57
16 Na_2O 12 CaO 72 SiO_2	S ⌀ 230 μm	460—525	$2,0 . 10^{-3}$	65,6	1		58
20 Al_2O_3 40 CaO 40 SiO_2	S ⌀ 230 μm	765—845	4,0	69,0	1		58
42,2 CaO 15,7 Al_2O_3 42,1 B_2O_3	skleněné vlákno, ⌀ 17—30 μm	475—600	$9,52 . 10^{-7}$	35,4	1		59

Pokračování tabulky II

Látka	Vlastnosti	Teplotní oblast [°C]	D_0 [$cm^2 . s^{-1}$]	Q [$kcal . mol^{-1}$]	Metoda	Poznámka	Literatura
25,9 CaO 12,7 Al_2O_3 61,4 B_2O_3	skleněné vlákno, ⌀ 17—30 μm	500—600	$5,22 . 10^{-5}$	46,6	1		59
45,0 CaO 13,3 Al_2O_3 41,7 SiO_2	skleněné vlákno, ⌀ 17—30 μm	625—830	$2,72 . 10^{-3}$	57,7	1		59
TiO_2	SC rutil	700—1000	1,6	74,0	1	D nezávisí na p_{O_2}	60
TiO_2	SC rutil	710—950 950—1300	2,3 $1,4 . 10^{-4}$	75,0 53,0	1		61
TiO_2	SC rutil	860—1030	1,1	73,0	1		62
TiO_2	SC rutil, drcený na částice ⌀ 10—250 μm, příměsi: Al 100—200 ppm	700—1300	$2,0 . 10^{-3}$	60,0	1	difúze rychlejší ⊥ na osu c než ‖ s osou c	63
TiO_2	SC rutil, ‖ s osou c	950—1400	$1,7 . 10^{-2}$	66,0	4		45
$SrTiO_3$	SC, hustota dislokací $1,4 . 10^6$ cm^{-1}, příměsi: Si 100 ppm, Al, Pb 10 ppm, Mg, Au 1 ppm	825—1200	$1,6 . 10^{-7}$	15,5	1		64
Sr TiO_3	SC, hustota dislokací $6,6 . 10^5$ cm^{-1}, příměsí: Si 100 ppm, Al, Pb, 10 ppm, Mg, Au 1 ppm	825—1525	$1,2 . 10^{-5}$	29,3	1	D silně závisí na hustotě dislokací, nezávisí na p_{O_2}	64
$BaTiO_3$	PC, PS, hutnost 95 % čistota 99 %, příměsi: Si, Fe, Al, Mg, Ca, Sr, Sb, Cu, Pb, Mn	900—1100	$2,4 . 10^{-7}$	11,4	1	pro $t < 900$ °C $Q = 22$ kcal. mol.	30
Cr_2O_3	PC, α = modifikace, S ⌀ 85—110 μm, hutnost 98 %, čistota 99,7 %	1100—1450	15,0	101,0	1	$p_{O_2} = 124$ torr	65

Pokračování tabulky II

Látka	Vlastnosti	Teplotní oblast [°C]	D_0 [$cm^2 . s^{-1}$]	Q [$kcal . mol^{-1}$]	Metoda	Poznámka	Literatura
$NiCr_2O_4$	PC, S ⌀ 20 μm, hutnost 90 %. 27,5 % Ni, 43,8 % Cr	1200—1550	$1,7 . 10^{-2}$	65.4	1		18
Fe_2O_3	PC, α = modifikace. PS, hutnost hutnost 96—98 %, 70 % Fe	1150—1250	$1 . 10^{-11}$	146,0	1		18
Fe_2O_3	PC, α-modifikace, S ⌀ 90 μm a 127 μm, příměsí: Si, A,l Mn, Ca Na 10^{-2} %, Ti, S, Cu, Mg 10^{-3} %	900—1250	2,04	77,9	1	p_{O_2} = 125 torr	66
$Y_3Fe_5O_{12}$	SC, S ⌀ 0,08 a 0,84 cm; PC, PS, hutnost 94—97 %, zrno 100 μm	1140—1400	$4 . 10^{-1}$	65,4	1	p_{O_2} = 100 torr	67
Ni-ferrit	SC, PS, Fe/Ni = 3,4, příměsi < 300 ppm	1140—1340	$5,01 . 10^{-3}$	61,0	1	D silně závisí na stechiometrii 0, $D_{PC} = 40.D_{PS}$	68
CoO	SC, PS, příměsi: K, Ni 10^{-2} %, B, Na, Ti, Zr, Sn 10 %, stopy Ag, Bi, Li, Fe, Mn	1175—1560	50	95,0	1		69
NiO	SC, S	1100—1500	$1,0 . 10^{-5}$	54,0	1	p_{O_2} = 50 torr, $D \sim p_{O_2}^{1/2}$	70
Cu_2O	PC, PS, příměsi: Pb, Fe, Al, Si, Ni 10^{-4} %, Mg, Mn, Cr 10^{-5} %	1030—1120	$6,5 . 10^{-3}$	39,3	1	p_{O_2} = 135 torr, $D \sim p_{O_2}^{1/2}$	12,71
ZnO	SC, S, příměsi: Cu, Fe, Ge, In, Na, Sn 2—3 ppm	1030—1265	$6,25 . 10^{11}$	165,0	1		72
ZnO	SC	1150—1400	$1,05 . 10^{3}$	94,3	1	p_{O_2} = 198 — 225 torr	73
GeO_2	PC, hexagonální, S ⌀ 125 μm	790—1100	10^{-7}	28,5	1		75
ZrO_2	monoklinický, S ⌀ 75—105 μm	800—1000	$9,73 . 10^{-3}$	56,0	1	p_{O_2} = 300 torr, vakantní mechanismus	
ZrO_2	$Zr_{0,858}Ca_{0,142}O_{1,858}$, SC, PS a PC, PS, hutnost 95 %	780—1100	$1,8 . 10^{-2}$	31,2	2		22

Pokračování tabulky II

Látka	Vlastnosti	Teplotní oblast [°C]	D_0 [cm² . mol⁻¹]	Q [kcal . mol⁻¹]	Metoda	Poznámka	Literatura
ZrO_2	$Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$, PC, S ⌀ 186 μm	700—1100	$6,9 . 10^{-2}$	30,4	1		17
Nb_2O_5	SC, α — modifikace, S ⌀ 80 — 230 μm, čistota > 99,9 %	850—1200	$1,72 . 10^{-2}$	49,4	1	$p_{O_2} = 175$ torr, $D \sim p_{O_2}^{-1/4}$ vakantní mechanismus	77
CdO	SC a PC, částice 40—70 μm, příměsi: Al, Cu, Mg, Fe, Si, Pb	640—820	$8 . 10^6$	93,0	1	$D \sim p_{O_2}^{-1/6}$	62,15 16
CdO	PC, částice 40—70 μm, příměsi: Al, Cu, Mg, Fe, Si, Pb	630—855	$3,8 . 10^6$	92,0	1	$D \sim p_{O_2}^{-1/5}$ vakantní mechanismus	79
Sm_2O_3	SC, S, čistota 99,9 %	700—1000	$9,2 . 10^{-6}$	23,5	1		78
Sm_2O_3	SC, S, čistota 99,998 %	700—1000	$6,0 . 10^{-6}$	21,3	1		78
PbO	PC, S ⌀ 90—160 μm	500—650	$5,39 . 10^{-5}$	22,4	1	vakantní mechanismus	80
ThO_2	PC, částice 10 μm	800—1420	$1 . 10^{-8}$	14,7	1	difúze po hranicích zrn	81
ThO_2	SC, S, příměsi: Co, Mg, Fe 100 ppm	800—1500	4,4	65,8	1		82
UO_2	PC, P, O/U = 2,002, měrný povrch 0,1 m² . g⁻¹	550—800	$1,2 . 10^3$	65,3	1	výměna s CO_2^{18}, intersticiální mechanismus	19,20
UO_2	PC, P, U/O = 2,004, měrný povrch 0,65 m² . g⁻¹	450—600	$7,0 . 10^{-6}$	29,7	1	výměna s CO_2^{18}, intersticiální mechanismus	19,20 84,85
UO_2	PC, P, O/U = 2,064, měrný povrch 0,22 m² . g⁻¹	320—500	$2,06 . 10^{-3}$	29,7	1	výměna s CO_2^{18}, intersticiální mechanismus	19,20
UO_2	SC, S, O/U = 2,001 — 2,07	1370—1480 1200—1400 1240—1370	— — —	69,0 30,0 23,0	1	výměna s CO_2^{18}	83
UO_2	PC, SC	780—1250	0,26	59,3	3,6	difúzní pár UO_2 a UO_2^{18}	43

Tabulka III

Koeficienty samodifúze kyslíku

Látka	Vlastnosti	Teplota [°C]	D [cm^2 . s^{-1}]	Metoda	Poznámka	Literatura
MgO	PC, velikost zrn 8 μm	1415	$2 . 10^{-13}$	1	difúze po hranicích zrn	91
SiO_2	SC křemen, PS	667	$8 . 10^{-14}$	4	⊥ k ose c	41
SiO_2	SC křemen, PS	667	$4 . 10^{-12}$	4	‖ s osou c	41
TiO_2	SC, příměsi: Si 10^{-2} %, Mg, Ca, Al, Fe 10^{-3} % a stopy	1100	$8,1 . 10^{-12}$	1		30
TiO_2	PC, hutnost 95 %, příměsi: Si 10^{-2} %, Mg, Ca, Al, Fe 10^{-3} %	1100	$2,5 . 10^{-10}$	1		30
TiO_2	SC	1000	$2 . 10^{-13}$	3	‖ s osou c	44
$CaTiO_3$	PC	1000	$2,9 . 10^{-8}$	1		30
$CaTiO_3$	PC, Ca $(Ti_{1-0,0006}\ Fe_{0,006})\ O_3$	1000	$8,2 . 10^{-7}$	1		30
$CaTiO_3$	PC, $(Ca_{1-0,03}\ Na_{0,03})\ TiO_3$	1000	$2,4 . 10^{-6}$	1		30
$BaTiO_3$	SC, příměsi: Fe, Ca, Sr. Mg 10^{-2} %, stopy Pb, Si, Cu	1000	$2,3 . 10^{-9}$	1		30
$BaTiO_3$	PC, hutnost 99 %, příměsi: Si, Fe, Al, Mg Mg 10^{-1} — 10^{-2} %, Ca, Sr, Sb, Cu, Pb, Mn 10^{-3} % a stopy	1000	$1,8 . 10^{-9}$	3		30
V_2O_5	neuvedeno	523	$5,6 . 10^{-13}$	1		86
Fe_2O_3	neuvedeno	800	$5,6 . 10^{-15}$	1	Q = 100 kcal . mol^{-1}	86
CoO	SC	1400	$5 . 10^{-11}$	3		37
Co_3O_4	neuvedeno	800	$4,7 . 10^{-15}$	1	Q = 76 kcal . mol^{-1}	86
CuO	neuvedeno	800	$5,2 . 10^{-14}$	1	Q = 130 kcal . mol^{-1}	86
Er_2O_3	SC, S. čistota 99,9 %	1000	$1 . 10^{-14}$	1		76
UO_2	PC, U/O = 2,022	800	$7,5 . 10^{-9}$	3,6		43
UO_2	PC, U/O = 2,124	800	$2,2 . 10^{-8}$	3,6		43
UO_2	PC, U/O = 2,167	800	$2,0 . 10^{-8}$	3,6		43
UO_2	PC	1020	$1,3 . 10^{-10}$ $(3,4 . 10^{-10})$	7 7	difúzní pár tablet UO_2 a UO_2^{18}	87
UO_2	PC, U/O = 2,002, příměsi: Zn, Ni 10 ppm, Cr 20 ppm, Al, Fe, Cu 100 ppm, Si 150 ppm, velikost zrn 50—70 μm	925 1025 1225 1425	$1,8 . 10^{-12}$ $2,4 . 10^{-12}$ $3,7 . 10^{-10}$ $6,9 . 10^{-10}$	5	difúzní pár tablet UO_2 a UO_2^{18}	23

informace tohoto druhu jen velmi neúplné [88], [89]. Ve snaze odstranit tento nedostatek byla z údajů dostupných v původní literatuře sestavena tabulka hodnot aktivačních energií Q a předexponenciálních faktorů D_0 (tab. II) teplotní závislosti koeficientů samodifúze kyslíku podle Arrheniova vztahu $D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$, popř. jen hodnot koeficientů samodifúze (tab. III), získaných popisovanými metodami.

V tabulkách bylo použito následujících symbolů. Ve sloupci „vlastnosti": SC — monokrystal, PC — polykrystal, P — vzorek ve formě prášku, PS — vzorkem ve formě tenké rovinné desky, S — vzorek ve formě kulové částice; ve sloupci „metody": 1 — hmotová spektrální analýza plynných vzorků, 2 — hmotová spektrální analýza sbrušovaných vrstev pevného vzorku, 3 — aktivace reakcí ^{18}O (p, n) ^{18}F a autoradiografie, 4 — aktivace reakcí ^{18}O (p, α) ^{15}N, 5 — aktivace reakcí ^{18}O (p, γ) ^{19}F, 6 — iontový mikroanalyzátor, 7 — hmotová spektrometrie s jiskrovým zdrojem.

Literatura

[1] Kingery W. D. (ed.): *Kinetics of High-Temperature Processes*. M.I.T. 1959.
[2] Dornelas W., Lacombe P.: J. Nucl. Mater. *21*, 100 (1967).
[3] Doremus R. H.: J. Am. Cer. Soc. *43*, 655 (1960).
[4] Morita N., Titani T.: Bull. Chem. Soc. Japan. *13*, 766 (1938); *15*, 119 (1940).
[5] March H., Weaver W.: Phys. Rev. *31*, 1081 (1928).
[6] Carslaw H. S., Kaeger J. C.: *Conduction of Heat in Solids*, Oxford 1947.
[7] Berthier G.: J. Chim. Phys. *49*, 527 (1952).
[8] Wilson A. H.: Phil. Mag. *39*, 48 (1948).
[9] Crank J.: *The Mathematics of Diffusion*. Oxford 1956.
[10] Doskočil J.: Sklář a keramik *23*, 148 (1973).
[11] Raub E., Plate W.: Z. Metallk. *48*, 529 (1957).
[12] Moore W. J., Ebisuzaki Y., Sluss J. A.: J. Phys. Chem. *62*, 1438 (1958).
[13] Haul R., Dümbgen G., Just D.: Z. Phys. Chem. N. F. *31*, 309 (1962).
[14] Winter E. R. S.: J. Chem. Soc. *1950*, 1170.
[15] Haul R., Just D.: Naturwiss. *45*, 435 (1958).
[16] Haul R., Just D.: Z. Elektrochem. *62*, 1124 (1958).
[17] Kingery W. D. a kol.: J. Amer. Ceram. Soc *42*, 393 (1959).
[18] Kingery W. D., Hill D. C., Nelson R. P.: J. Am. Cer. Soc. *43*, 473 (1960).
[19] Belle J. a kol.: v deBoer J. H. (ed.): *Reactivity of Solids*. Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1961.
[20] Auskern A. R., Belle J.: J. Nucl. Mater. *3*, 267 (1961).
[21] Hauffe K.: *Reaktionen in und an festen Stoffen*. Springer-Verlag 1955.
[22] Simpson L. A., Carter R. E.: J. Amer. Cer. Soc. *49*, 139 (1966).
[23] Hadari Z.: J. Appl. Phys. *42*, 543 (1971).
[24] Thompson B. A.: Anal. Chem. *33*, 583 (1961).
[25] Fogelström-Fineman I. a kol.: Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes *2*, 280 (1957).
[26] Condit R. H., Holt J. B.: J. Electrochem. Soc. *111*, 1192 (1964).
[27] Tanaka S., Furukawa M.: J. Phys. Soc. Japan *14*, 1269 (1959).
[28] Blaser J. P. a kol.: Helv. Phys. Acta *24*, 441, 465 (1951).
[29] Mark H., Goodman C.: Phys Rev. *101*, 768 (1956).
[30] Doskočil J., Pospíšil Z.: Silikáty *16*, 113 (1972).
[31] Ardenne M.: *Tabbelen zur Angewandten Kernphysik*. Berlin 1956.
[32] Beneš J.: *Základy autoradiografie*. SNTL, Praha 1965.
[33] Renouf T. J.: Phil. Mag. *9*, 781 (1964).
[34] Condit R. H., Holt J. B.: Ber. Deutsch Keram. Ges. *45*, 465 (1968).
[35] Holt J. B., Condit R. H.: v Kriegel W. W., Palmour H. (ed.): *The Role of Grain Boundaries and Surfaces in Ceramics*. Mat. Sci. Res., Vol. 3, N. Y. 1966.
[36] McKenzie D. R. a kol.: J. Am. Cer. Soc. *54*, 188 (1971).
[37] Holt J. B.: Proc. Brit. Cer. Soc. *9*, 157 (1967).
[38] Holt J. B.: v Kuczynski G. C. (ed.): *Sintering and Related Phenomena*. Gordon and Breach Sci. Publ., N. Y. 1967.

[39] Condit R. H.: v Gray T. J., Fréchette V. D. (ed.): *Kinetics of Reactions in Ionic Systems*. Mat. Sci. Res., Vol. 4, N. Y. 1969.
[40] Amsel G., Samuel D.: J. Phys. Chem. Solids *23*, 1707 (1962).
[41] Choudhury A. a kol.: Solid State Commun. *3*, 119 (1965).
[42] Palmer D. W.: Nucl. Instrum. and Meth. *38*, 187 (1965).
[43] Marin J. F., Contamin P.: J. Nucl. Mater. *30*, 16 (1969).
[44] Lees D. G., Calvert J. M., Derry D. J.: *Diffusion Processes*. Proc. of T. Graham Memorial Symp., Glasgow 1969.
[45] Derry D. J., Lees D. G., Calvert J. M.: Proc. Brit. Cer. Soc. *19*, 77 (1969).
[46] Olleheard R. W., Almqvist E., Kuehner A. J.: J. Appl. Phys. *37*, 2440 (1966).
[47] Cox B., Roy C.: Elektrochem. Technol. *4*, 121 (1966).
[48] Austerman S. B.: J. Nucl. Mater. *14*, 248 (1964).
[49] Meyr R. A., Austerman S. B., Swarthout D. G.: Anal. Chem. *35*, 2144 (1963).
[50] Cornu A.: Advances in Mass Spectrometry *4*, 401 (1968).
[51] Amsel G., Samuel D.: Anal. Chem. *39*, 1687 (1967).
[52] Eloy J. F.: *16th Annual Conf. on Mass Spectrometry and Applied Topics*. Pittsburg 1968.
[53] Castaing R., Slodzian G.: Compt. Rend. *255*, 1893 (1962).
[54] Holt J. B.: J. Nucl. Mater. *11*, 107 (1964).
[55] Oishi Y., Kingery W. D.: J. Chem. Phys. *33*, 480 (1960).
[56] Williams E. L.: J. Am. Cer. Soc. *48*, 190 (1965).
[57] Sucov E. W.: J. Am. Cer. Soc. *46*, 14 (1963).
[58] Kingery W. D., Lecron J. A.: Phys. Chem. Glasses *1*, 87 (1960).
[59] Hagel W. C., Mackenzie J. D.: Phys. Chem. Glasses *5*, 113 (1964).
[60] Haul R.: Ber. Deutsch. Keram. Ges. *39*, 136 (1962).
[61] Haul R., Dümbgen G.: Z. Elektrochem. *66*, 636 (1962).
[62] Haul R., Just D., Dümbgen G.: v deBoer J. H. (ed.): *Reactivity of Solids*. Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1961.
[63] Haul R., Dümgen G.: J. Phys. Chem. Solids *26*, 1 (1965).
[64] Paladino A. E., Rubin K. G., Waugh J. S.: J. Phys. Chem. Solids *26*, 391 (1965).
[65] Hagel W. C.: J. Am. Cer. Soc. *48*, 70 (1965).
[66] Hagel W. C.: Trans. AIME *236*, 179 (1966).
[67] Paladino A. R. Maguire E. A., Rubin L. G.: J. Am. Cer. Soc. *47*, 280 (1964).
[68] Bryan H. M., DiMarcello F. V.: J. Am. Cer. Soc. *53*, 314 (1970).
[69] Chen W. K., Jackson R. A.: J. Phys. Chem. Solids *30*, 1309 (1969).
[70] O'Keeffe M., Moore W. J.: J. Phys. Chem. *65*, 1438 (1961).
[71] O'Keeffe M., Ebisuzaki Y., Moore W. J.: J. Phys. Soc. Japan *18*, Suppl. II, 131 (1963).
[72] Moore W. J., Williams E. C.: Disc. Faraday Soc. *28*, 86 (1959).
[73] Hoffman J. W., Lauder J.: Trans. Faraday Soc. *66*, 2346 (1970).
[74] Oishi Y., Kingery W. D.: J. Phys. Chem. *33*, 905 (1960).
[75] Tokuda T., Kingery W. D.: A. Appl. Phys. *34*, 2104 (1963).
[76] Madeyski A., Smeltzer W. W.: Mat. Res. Bull. *3*, 369 (1968).
[77] Chen W. K., Jackson R. A.: J. Chem. Phys. *47*, 1144 (1967).
[78] Stone G. D., Weber G. R., Eyring L.: v Wachtman J. B., Franklin A. D. (ed.): *Mass Transport in Oxides*, Proc. Symp. Gaithersburg, Maryland 1967.
[79] Haul R., Just D.: J. Appl. Phys. *33*, Suppl. I, 487 (1962).
[80] Thompson B. A., Strong R. L.: J. Phys. Chem. *67*, 594 (1963).
[81] Morgan C. S., Yust C. S.: U.S.At. Energy Comm. Rept. ORNL-3160, 41 (1961).
[82] Edwards H. S., Rosenberg A. F., Bittel J. T.: Techn. Docum. Rept. ASD-TDR-63-635, 2 (1963).
[83] Roberts L. E. J.: v Belle J.: J. Nucl. Mater. *30*, 3 (1969).
[84] Belle J., Auskern A. B.: V Kingery W. D.: *Kinetics of High-Temperature Processes*. M.I.T. 1959.
[85] Auskern A. B., Belle J.: J. Chem. Phys.: *28*, 171 (1958).
[86] Boreskov G. K., Popovskij V. V.: Kinetika i kataliz *2*, 657 (1961).
[87] Contamin P., Stefani R.: v Belle J.: J. Nucl. Mater. *30*, 3 (1969).
[88] Dragoo A. L.: J. Res. Nat. Bur. Stand. *72A*, 157 (1968).
[89] O'Keeffe M.: v Kuczynski G. C., Hooton N. A., Gibbon C. F. (ed.): *Sintering and Related Phenomena*. Gordon and Breach Sci. Publ., N. Y. 1967.
[90] Nakano M., Yamaguchi G., Saiot K.: Yogo Kyokai Shi *79*, 72 (1971).
[91] Shiarsaki S.: Japan J. Appl. Phys. *10*, 1109 (1971).

Adresa autora: 500 09 Hradec Králové, Vachkova 863