

И.Н. БЕКМАН

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ДИФФУЗИИ РАДИОАКТИВНЫХ
ГАЗОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ. 11. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ
ЭКСПЕРИМЕНТА ПО МЕТОДУ РАДИОАКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ МЕТКИ**

Разработаны конструкции установок для введения радиоактивных газов в твердые тела (в высокочастотном разряде, тлеющем разряде или путем диффузии из газовой фазы при повышенных температурах и давлениях) и изучения процессов газовой выделения в режиме программированного нагрева (в вакууме и контролируемой атмосфере). Рассмотрены методические особенности проведения экспериментов с использованием радиоактивных инертных газов. Возможности применения метода радиоактивной газовой метки для изучения твердофазных процессов проиллюстрированы на примере термостимулированного выделения радона из тория, кварцевого стекла, гидроксида титана и полиэтилена низкой плотности.

При использовании метода радиоактивной газовой метки (РГМ) для изучения неоднородности структуры твердых тел и твердофазных превращений аппаратура и методика проведения эксперимента по методу термостимулированного газовой выделения (иногда не совсем точно называемого методом термодесорбционной спектроскопии) существенно изменяются. В первую очередь, это связано с тем, что применяемые в качестве зондов тяжелые радиоактивные благородные газы (РБГ) практически не растворимы в подавляющем большинстве неорганических веществ и для их введения в исследуемый материал необходимо разрабатывать специальные способы (например, прибегать к помощи ионных ускорителей). Кроме того, сложный характер диффузии в реальных твердых телах требует непрерывного измерения в ходе эксперимента концентрации радиоактивной метки как в газовой, так и в твердой фазах. В ряде случаев приходится использовать двойную и даже тройную метку, что, в свою очередь, значительно усложняет эксперимент. Для облегчения интерпретации результатов диффузионные методики сочленяются с различными методами термического анализа (ДТА, ДТГА, дилатометрия и др.), которые следует проводить одновременно на одном и том же образце и в одинаковых условиях. Метод РГМ требует также специальным образом подобранных режимов нагревания.

В настоящей работе рассмотрена проблема создания комплекса установок для метода радиоактивной газовой метки, включающего аппаратуру для введения РБГ в твердые тела и для изучения процессов газовой выделения при термических воздействиях. Предложенные способы иллюстрируются примером использования радиоактивного инертного газа - радона-222 для изучения твердофазных процессов в металлах, стеклах, гидроксидах и полимерах.

Введение инертных газов в органические твердые тела, в частности в полимеры, не представляет существенной сложности: хорошие результаты дает, например, применение аппаратуры для сорбционного метода [1]. Однако высокая подвижность РБГ в полимерах может привести к серьезным осложнениям, связанным с потерей газовой метки в ходе манипуляций с образцом. Возникающие при этом трудности иллюстрирует рис. 1, на котором приведены рассчитанные термодесорбционные спектры (выделение газа из равномерно меченной пластины в режиме линейного нагревания) при различных скоростях увеличения температуры. Предполагается, что с самого начала нагрева происходит существенная потеря диффузанта. При малых скоростях нагревания кинетические кривые газовой выделения описываются монотонно убывающей зависимостью (аналогично десорбции при постоянной температуре). Лишь при достаточно высоких скоростях увеличения температуры кривые начинают проходить через максимум (классическая форма линии термодесорбционного спектра в виде асимметричного пика

с крутым высокотемпературным фронтом может быть получена только, если диффузия в начале нагрева полностью подавлена). Поэтому для объектов с высокой подвижностью метки приходится принимать специальные меры по сохранности газа в образце: замораживание до низких температур, хранение под ртутью, использование шлюзовых вентилей для быстрого перемещения меченного образца из камеры насыщения газом в камеру дегазации и т. п., и проводить эксперименты при больших скоростях нагревания, начиная от температуры жидкого азота.

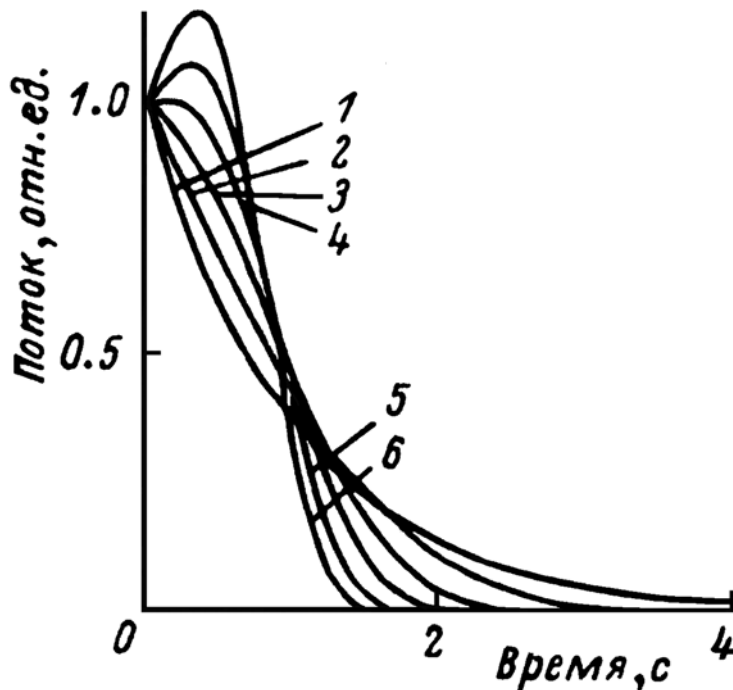


Рис. 1. Влияние скорости нагревания на форму термодесорбционного спектра (выделение газа из равномерно меченой пластины). $E = 84$ кДж/моль, $\ln \pi D_0/H^2 = 20$, β , град/с: 1 - 0, 2 - 10, 3 - 20, 4 - 30, 5 - 40, 6 - 50.

Для введения РБГ в неорганические материалы — металлы, ионные кристаллы, стекла и т. п. приходится прибегать к высоким температурам и давлениям [2] или к ионной бомбардировке [3]. Простейшая аппаратура, используемая нами для введения радона в порошки оксидов методом Ч. Еха [4] приведена на рис. 2. Она состоит из источника радона (соль RaCl_2 , адсорбированная на цеолите), ампулы для размещения образца и форвакуумного насоса.

Порошок исследуемого вещества помещали в плоскую ампулу и вакуумировали (давление ~ 0.1 Па). Затем открывали вентиль, ведущий к источнику радона, добиваясь давления 13 Па. Высокочастотный разряд в ампуле создавали через внешние электроды с помощью трансформатора Тесла. В ходе разряда ионы радона ионизируются, ускоряются (энергия 10-14 кэВ) и внедряются в приповерхностный слой образца на глубину 1-2 нм. Обычно использовали несколько серий введения по 10 с каждая.

Нами разработаны и испытаны различные конструкции ячеек для введения РБГ (главным образом, ^{85}Kr , ^{133}Xe и ^{222}Rn) в твердые тела. На рис. 3, а показана простейшая стеклянная ячейка с внешними электродами, предназначенная для мечения порошков ионной бомбардировкой при комнатной температуре. Изображенная на рис. 3, б кварцевая ячейка с внутренним электродом используется для введения РБГ в планарные материалы и порошки при контролируемой температуре (-100 - 700°C). Более сложная конструкция ячейки приведена на рис. 3, в. Она позволяет вводить метку как в вакууме (высокочастотным разрядом), так и при повышенных давлениях (до $2 \cdot 10^5$ Па) и температурах (до 400°C). Образец закреплен на подвижном штоке, в котором располагаются нагреватель и контрольная термopара. Высокочастотный или тлеющий разряд создается с помощью подвижного электрода (использование сменных насадок различной формы позволяет либо создавать широкий пучок, охватывающий всю поверхность образца, либо концентрировать его в одной точке). Предусмотрена возможность сканирования поверхности образца тонким пучком ускоренных ионов. В ячейку вмонтирован сцинтилляционный детектор радиоактивного излучения, который в ходе мечения измеряет концентрацию РБГ в газовой фазе. После окончания введения метки ячейку вакуумировали, образец поднимали вплотную к детектору и измеряли радиоактивность меченого вещества. Из значения радиоактивности газовой и твердой фаз рассчитывали коэффициент внедрения газа в исследуемый материал.

Перед началом изучения десорбционных процессов были поставлены специальные

эксперименты с целью подавления таких нежелательных эффектов, как деструкция материала, аморфизация приповерхностных слоев, возникновение радиационных дефектов, микротрещин и т. п., которые могут возникать при введении метки при высоких температурах и давлениях или в высокочастотном разряде. Контроль за распределением метки по поверхности и объему зерна проводили методом автордиографии с использованием техники снятия слоев и продольного среза. Изменяя условия введения (и режимы последующего отжига), удалось получить различные типы концентрационных профилей: равномерное распределение метки по толщине образца, экспоненциальное (увеличивающееся или уменьшающееся по направлению к центру зерна), в виде тонкого слоя, замурованного на некоторой глубине, и другие.

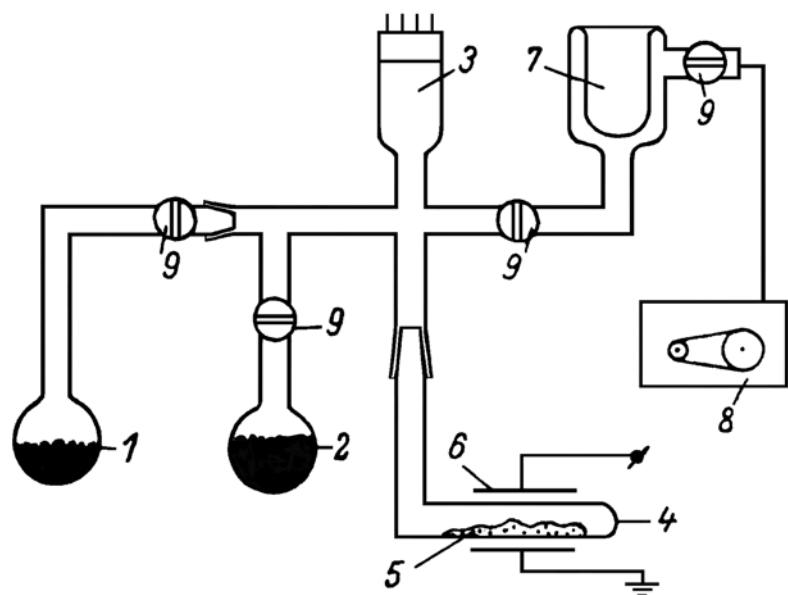


Рис. 2. Установка для введения радиоактивных газов в твердые тела методом ионной бомбардировки в высокочастотном разряде. 1 - источник радона (ампула с цеолитом, на котором адсорбирована соль RaCl_2), 2 - цеолитовый насос, 3 - манометрическая лампа, 4 - ячейка для ионной бомбардировки, 5 - образец, 6 - внешние электроды, 7 - ловушка инертного газа, 8 - механический форвакуумный насос, 9 - кран.

При использовании диффузионных методов для структурных целей важное значение имеет задание определенного энергетического состояния инертного газа в твердом теле (или набора

состояний). Действительно, в гетерогенных средах изменение условий введения метки приводит к изменению распределения РБГ между различными морфологическими формами вещества. Так, в настоящей работе инертный газ в аморфную фазу полиэтилена вводили сорбционным методом при комнатной температуре; в аморфную и кристаллическую фазу - диффузией из газовой фазы в расплав полимера с последующей закалкой; в кристаллиты полиэтилена - ионной бомбардировкой с последующим отжигом в вакууме. Используя предварительную бомбардировку образца различными инертными газами, изменяя дозу и энергию бомбардировки, удалось существенным образом изменить энергетический спектр исходных состояний РБГ в твердом теле.

Важное значение имеет правильный выбор концентрации газового зонда в исследуемом материале. При малых концентрациях атомы РБГ не взаимодействуют друг с другом и распределяются по принципу: одна ловушка - один атом, причем большинство ловушек остается свободными, что в ходе последующего нагрева увеличивает вероятность повторного захвата. Кинетика десорбции определяется в основном процессом опустошения ловушек. При более высоких концентрациях газа все ловушки оказываются заполненными, и в ходе продолжающегося введения метки начинается заполнение диффузионных путей. В этом случае обратимый захват описывается кинетикой 2-го порядка и, следовательно, форма линий ТДС будет зависеть от концентрации введенного газа и числа дефектов. При дальнейшем увеличении концентрации возможна многократная оккупация ловушек. Присутствие нескольких атомов инертного газа в одном дефекте (каждый атом имеет собственную энергию активации выхода из ловушки) приводит к существенному размытию спектра ТДС и появлению в нем многочисленных дополнительных пиков [5]. При больших концентрациях инертного газа в твердом теле образуются газовые пузырьки и газовыделение возможно лишь при высоких температурах, причем при обг

неизотермической диффузии. Используемая нами концентрация радона была весьма низка (10^{-10} мол. %) - заведомо ниже концентрации дефектов в твердом теле.

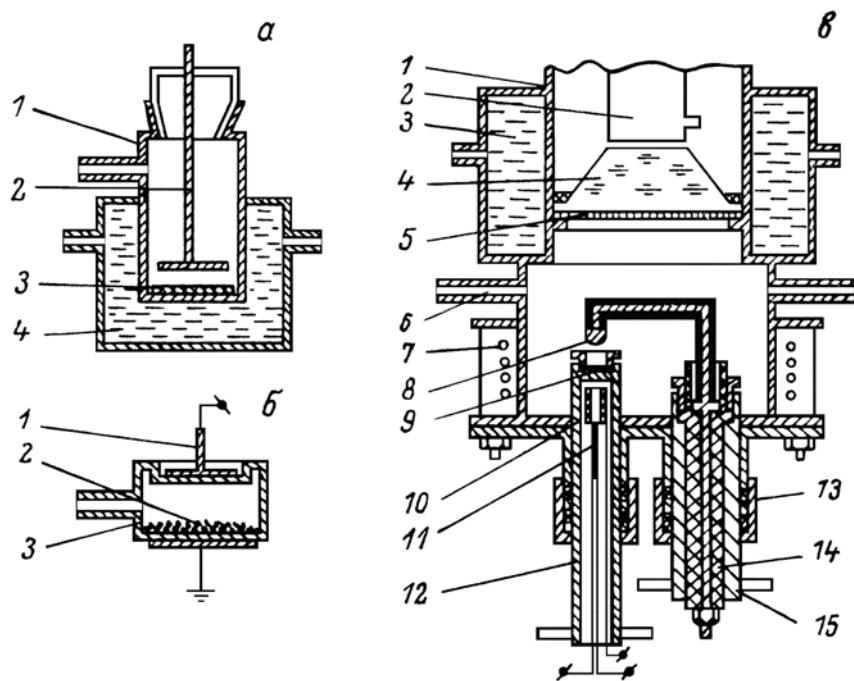


Рис. 3. Некоторые типы ячеек для введения радиоактивных газов в твердые тела. а. Кварцевая ячейка для мечения пленарных образцов при различных температурах: 1 - корпус, 2 - электрод, 3 - образец, 4 - термостатирующая жидкость, б. Стеклоянная ячейка с внешними электродами: 1 - электрод, 2 - образец, 3 - корпус, в. Металлическая ячейка для введения газов сорбционным методом в высокочастотном и тлеющем разрядах: 1 - корпус, 2 - фотоэлектронный умножитель, 3 - водяное охлаждение детектора, 4 - светопровод, 5 - сцинтиллятор, 6 - патрубок для ввода газа, 7 - нагреватель ячейки, 8 - электрод для создания разряда, 9 - образец, 10 - нагреватель образца, 11 - термopapa, 12 - шток для перемещения образца,

13 - вакуумное уплотнение, 14 - изолятор, 15 - шток для перемещения электрода.

Изображенная на рис. 3, в ячейка может быть непосредственно использована для изучения процессов газовой выделения в условиях программированного нагрева. С этой целью ее подключали к установке, блок-схема которой представлена на рис. 4. В целом комплекс аппаратуры включает два детектора радиоактивного газа (для непрерывного измерения радиоактивности твердой и газовой фаз), диффузионную ячейку, систему напуска радиоактивного газа, вакуумный пост, систему управления разрядом, систему поддержания и измерения температуры образца, систему стабилизации потока газа-носителя, поглотитель радиоактивных веществ на выходе из установки и аппаратуру для регистрации результатов измерения. Данная установка позволяет быстро переходить от режима ввода газа к режиму изучения процессов его выделения при нагревании.

Метод радиоактивной газовой метки обычно используется совместно с другими методами физико-химического анализа. При работе на воздухе или в инертной атмосфере для этой цели может быть приспособлена комплексная эманационно-термическая установка [6], позволяющая измерять кинетику выделения радиоактивного газа в контролируемой атмосфере (воздух, инертный газ). Блок-схема разработанной нами установки для проведения комплексных исследований в высоком вакууме приведена на рис. 5. Аппаратура включает диффузионную ячейку, в которой расположен держатель образца с нагревателем и системой охлаждения, датчики температуры, дифференциальной разности температур, изменения линейных размеров образца, электропроводности, проточный счетчик радиоактивного излучения, датчик масс-спектрометра, а также систему вакуумирования: цеолитовый насос, газоразрядный насос типа НОРД-250 и вакууметр. Установка позволяет автоматически и непрерывно регистрировать радиоактивность выделяющегося инертного газа, поток какого-либо газообразного вещества - продукта твердофазной реакции, температуру, дифференциальную разность температур, изменение линейных размеров и электропроводности образца. Диапазон температур $-150 - +1100^{\circ}\text{C}$, вакуум - до $0.7 \cdot 10^{-5}$ Па.

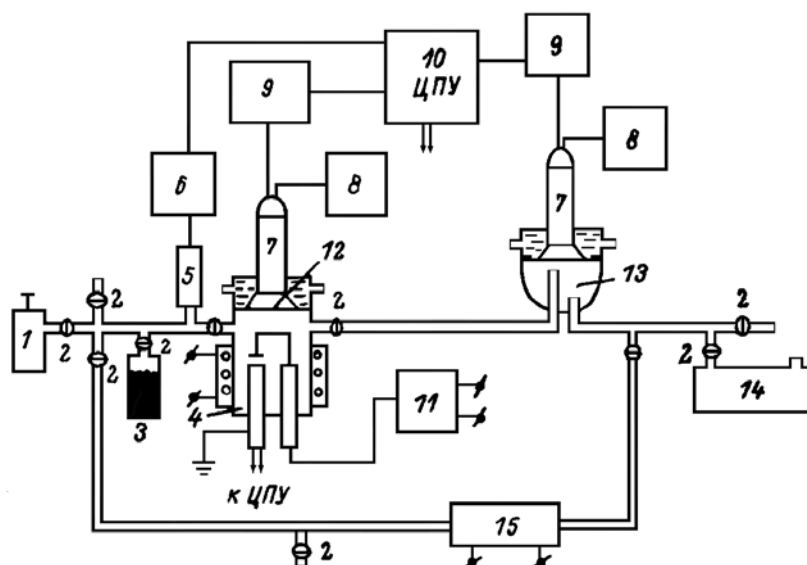


Рис. 4. Блок-схема установки для введения радиоактивных газов в твердые тела и изучения процессов газовой выделения при термических воздействиях. 1 - ампулоломатель, 2 - кран, 3 - цеолитовый насос, 4 - диффузионная ячейка, 5 - датчик манометра, 6 - манометр, 7 - фотоэлектронный умножитель, 8 - блок высокого напряжения, 9 - пересчетное устройство, 10 - многоканальное цифровое печатающее устройство, 11 - блок управления режимом разряда, 12 - интегральный детектор, 13 - проточный (дифференциальный) детектор, 14 - механический форвакуумный насос, 15 - диффузионный насос.

Система регулирования

температуры позволяет проводить эксперименты при различных режимах нагрева: ступенчатый нагрев, изохронный отжиг, линейное, пилообразное нагревание и другие. Изохронный отжиг осуществляется при последовательно увеличивающихся температурах, причем на каждой температурной ступени образец выдерживается одинаковое время. В режиме линейного нагревания скорость газовой выделения измеряли при различных скоростях увеличения температуры β (от 1 до 10 град/мин), что облегчало последующие оценки энергии активации и предэкспоненциального множителя диффузии. При изучении реальных твердых тел, диффузия в которых управляется спектром энергий активации, правильный выбор скорости нагревания позволяет достигнуть оптимального значения дисперсии, разрешающей способности и чувствительности метода РГМ.

Дисперсия характеризует, насколько далеко отстоят друг от друга максимумы газовой выделения при определенной разности энергий активации [7]. В методе РГМ эта величина практически постоянна по всему энергетическому спектру и растет при увеличении скорости нагревания, так как при увеличении β пики с большей энергией активации захвата E , сдвигаются сильнее по сравнению с пиками, соответствующими малым значениям E . Поэтому при исследовании малых изменений E в зависимости от различных факторов (например, от концентрации примесей) исследования проводили при больших скоростях нагревания.

Разрешающая способность представляет собой минимальную разность энергий активации, при которой пики газовой выделения перестают разрешаться. Эта величина не постоянна по энергетическому спектру: при увеличении E разрешающая способность уменьшается. По мере уменьшения скорости нагревания разрешающая способность увеличивается. Происходит это потому, что с уменьшением скорости нагрева полуширина пиков термогазовыделения уменьшается быстрее, чем дисперсия. Поэтому для разрешения близкорасположенных пиков работу проводили при малых скоростях нагрева.

Чувствительность метода обратно пропорциональна глубине уровней захвата и прямо пропорциональна скорости нагрева. Поэтому нельзя понижать скорость нагрева ниже определенного предела, даже если это желательно с точки зрения разрешающей способности. Сделанные выводы остаются в силе и при наличии повторного захвата РБГ в дефектах, но в последнем случае все эти характеристики зависят от числа захваченных атомов: при увеличении числа захваченных атомов разрешающая способность и чувствительность увеличиваются, а дисперсия уменьшается (для наиболее глубоких уровней захвата).

Известно, что для уменьшения ошибок определения энергии активации диффузии следует работать при максимальной чувствительности аппаратуры и использовать как можно меньшую

скорость нагрева [8] (последнее особенно справедливо при работе с полимерами, у которых в ходе нагрева происходят релаксационные превращения: при больших скоростях увеличения температуры эти процессы не успевают завершиться и диффузия зонда происходит по существенно неравновесной структуре). Однако при малых значениях β время эксперимента существенно увеличивается и возрастает фоновое выделение газа с держателя образца и стенок аппаратуры, что увеличивает и ошибку определения E . В настоящей работе основная скорость нагрева составляла 8 град/мин для неорганических объектов и 4 град/мин для полимеров.

Преимущество метода линейного нагревания заключается в его наглядности: кривая дегазации непосредственно (хотя и грубо) отражает энергетический спектр ловушек. Интерпретация таких спектров, однако, очень затруднена и даже невозможна, если спектр ловушек состоит из нескольких типов центров захвата с дискретными, но очень близко лежащими энергиями активации или если ловушки непрерывно распределены по глубине. Для разрешения таких спектров мы применяли дробный (пилообразный) нагрев [9]: температуру линейно повышали в течение некоторого времени, затем линейно уменьшали с той же скоростью, снова повышали (уже до более высокой температуры, чем в первом случае), охлаждали и т. п. Из

результатов, полученных на каждой стадии, рассчитывали энергии активации и предэкспоненциальные множители, а по площади пиков газовыделения - число атомов РБГ, соответствующих этим значениям энергии активации. Данный способ позволил значительно улучшить разрешающую способность метода РГМ.

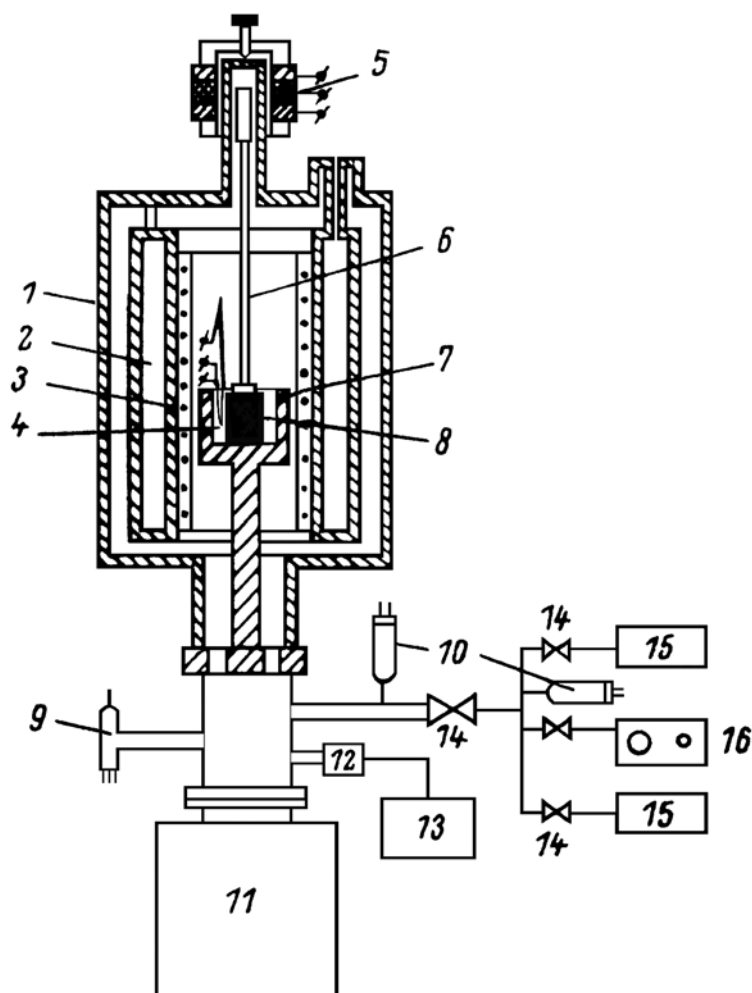


Рис. 5. Установка для проведения экспериментов по методу радиоактивной газовой метки в высоком вакууме. 1 - корпус, 2 - сосуд Дьюара, 3 - нагреватель, 4 - обычная и дифференциальная термопара, 5 - дифференциально-трансформаторный датчик дилатометра, 6 - шток дилатометра, 7 - электроды для измерения электропроводности, 8 - образец, 9 - датчик измерителя парциальных давлений (омегатрон), 10 - манометрическая лампа, 11 - электроразрядный насос (НОРД-250), 12 - датчик радиоактивного излучения, 13 - счетчик радиоактивного излучения, 14 - вентиль, 15 - цеолитовый насос, 16 - механический форвакуумный насос.

Метод РГМ используется нами для изучения твердофазных превращений в различных материалах: металлах, окислах, стеклах, полимерах и т. п. Некоторые примеры, иллюстрирующие

характерные особенности комплексного исследования твердых тел диффузионными методами (использование одинарной и двойной метки, измерение сопутствующих процессов газовыделения, одновременное применение нескольких методов физико-химического анализа и другие), приведены на рис. 6.

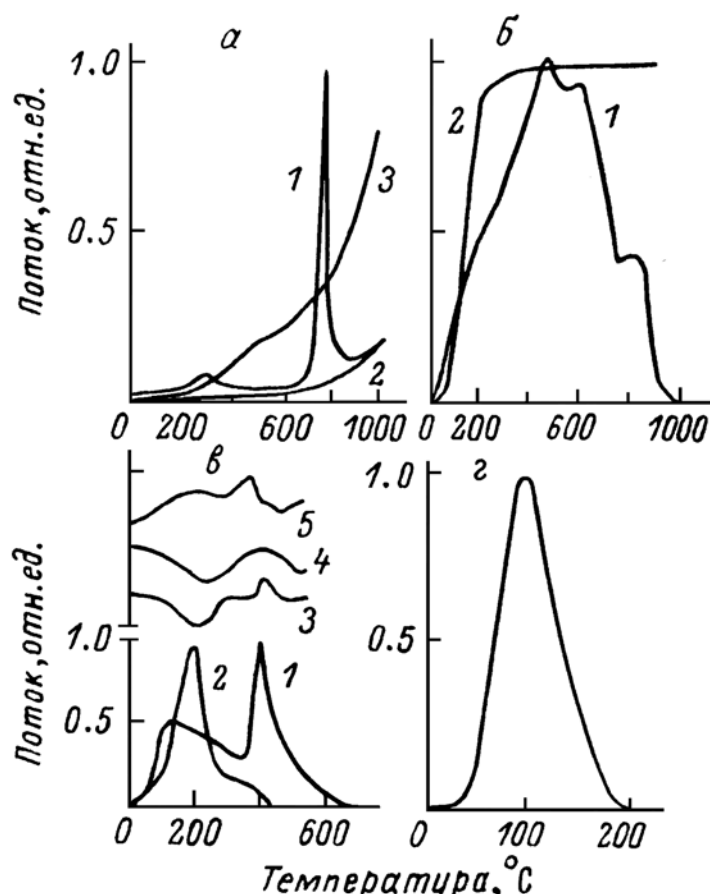


Рис.6. Исследование твердофазных процессов методом радиоактивной газовой метки. а. Торий (скорость нагрева $\beta=8$ град/мин); 1 – радонограмма, 2 – торонограмма, 3 – выделение водорода. б. Кварцевое стекло ($\beta=7.5$ град/мин); 1 – радонограмма, 2 – выделение НТО (интегральная кривая). в. Гидроксид титана ($\beta=7.5$ град/мин); 1 – радонограмма, 2 – выделение НТО, 3 – кривая дифференциально-термического анализа, 4 – дифференциальная кривая потери веса, 5 – дифференциальная кривая изменения линейных размеров образца. г. Полиэтилен (радонограмма, $\beta=4$ град/мин);

Эксперименты проводили со свежей стружкой, приготовленной из «старого» (довоенного производства) тория. Радон вводили бомбардировкой в высокочастотном разряде. Изготовленные таким образом препараты тория содержат двойную метку: ^{222}Rn , сосредоточенный в приповерхностном слое металла, и ^{220}Rn , образующийся по всему объему из своего материнского изотопа ^{228}Th , всегда присутствующего в старом тории. Кривые

термостимулированного газовыделения снимали в режиме линейного нагрева при высоком вакууме на установке, изображенной на рис. 5.

Радонограмма тория (кривая 1, рис. 6, а) имеет два пика: небольшой и широкий максимум при 300°C , связанный с отжигом приповерхностных дефектов, и острый узкий максимум при 750°C , отражающий объемную диффузию радона. Эти выводы подтверждаются торонограммой (кривая 2), показывающей, что эманирование возрастает после 700°C . Выделение «природного» водорода из тория никак не отражается на радон- и торонограммах.

Кривая термостимулированного выделения радона из кварцевого стекла, имеющего, согласно данным рентгенофазового анализа, полностью аморфную структуру, приведена на рис. 6, б. Радон в образец вводили методом высокочастотного разряда. Одновременно тем же способом вводили меченную тритием воду (с целью изучения влияния десорбции воды на выделение радона). Как видно из рис. 6, б, выделение воды оказывает влияние на низкотемпературный участок спектра десорбции радона, однако выше 200°C диффузия метки развивается по самостоятельным законам. Выделение радона происходит в широком интервале температур и характеризуется спектром энергий активации почти непрерывной структуры. Это, по-видимому, связано с тем, что атомы инертного газа, проникая в стекло на несколько постоянных решетки, попадают в различные потенциальные ямы, природа которых может быть обусловлена многокомпонентностью структуры и аморфностью материала. Множество центров захвата приводит к широкому спектру энергий активации миграции атомов РБГ. Не исключается возможность того, что ускоренные ионы передают свою кинетическую энергию атомам стекла, в результате чего те перегруппировываются, образуя потенциальные ямы для захвата радона.

Возможности применения метода РГМ для изучения твердофазных процессов можно проиллюстрировать на примере термического разложения гидроксидов. Гидрат окиси титана состава $\text{TiO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O} \cdot 0.15\text{NH}_4\text{Cl}$ рентгеноаморф-ной структуры синтезировали гидролизом TiCl_4 в 10 %-ном водном растворе аммиака при комнатной температуре и $\text{pH}=10$ [10]. Для сопоставления

кинетики выделения газовой метки (радона) с кинетикой твердофазной реакции были использованы меченные тритием образцы, полученные гидролизом соли в среде, содержащей НТО. Радон вводили в высокочастотном разряде. Эксперименты по РГМ проводили в режиме линейного нагревания в атмосфере аргона. Одновременно регистрировали активность выделяющегося радона, активность выделяющейся воды, температуру, дифференциальную разность температур, изменение линейных размеров и массы образца. Как видно из рис. 6, в, все кривые регистрируют эффекты в районах 100-200 и 350-450 °С. Однако информативность кривых различна. Радонограмма обнаруживает два максимума в областях дегидратации материала (117°С) и его кристаллизации (425°С) соответственно. Эндоэффект дегидратации (205°С) сопровождается уменьшением линейных размеров и массы образца, а экзоэффект кристаллизации (450°С) - только увеличением плотности. Кривая потери массы фиксирует в районе 200°С широкий эффект. Сравнение с выделением НТО показывает, что в этом интервале температур происходят два процесса; разложение гидроксида (двухстадийное) и выделение NH_4Cl . Пик на радонограмме несколько опережает пик выделения воды, показывая, что твердофазный процесс дегидратации начинается с разрыхления приповерхностных слоев материала.

Радонограмма полиэтилена низкой плотности (высокого давления) приведена на рис. 6, г. Радон в пленки полимера толщиной 200 мкм вводили диффузией из газовой фазы при 90°С (вплоть до установления равномерного распределения газа по толщине образца). Спектр ТДС в режиме линейного нагревания (нагрев вели от температуры жидкого азота с целью предотвращения потери метки при хранении и манипуляциях с образцом) имеет простую структуру с одним максимумом. Интенсивные процессы дегазации начинаются в начале плавления кристаллитов (~70°С). При этом скорость выделения радона возрастает, давая пик при 100°С (т. е. до наступления плавления полимера, $T_{\text{пл}}=115^\circ\text{C}$). Затем метка исчерпывается и газовыделение заканчивается.

Приведенные примеры показывают, что при использовании радиоактивных инертных газов совместно с другими диффузионными методами и методами физико-химического анализа можно получить ценную информацию о твердофазных процессах в материалах различного типа.

Литература

- [1] Бекман И.Н. - Радиохимия, 1983, т. 25, № 2, с. 252 - 261.
- [2] Chleck D., Maechl R., Cucchiara D. - Int. J. Appl. Isotopes, 1963, vol. 14, N 11, p. 593-598.
- [3] Carter G. - Vacuum, 1962, vol. 12, p. 245-254.
- [4] Jech C. - Phys. Stat. Sol., 1962, vol. 2, p. 1299-1304.
- [5] Kornelsen E. V., Van Gorkum A. A. - J. Nucl. Mater., 1980, vol. 92, p. 79-88.
- [6] Заборенко К. В., Мелихов Л. Л., Портяной В. А. - Радиохимия, 1965, т. 7, № 3, с. 319—324.
- [7] Лущик Н. Е. - Тр. института физики и астрономии. Тарту, АН ЭССР, № 3, 1955, с. 3.
- [8] Van Gorkum A. A., Kornelsen E. V. - Vacuum, 1981, vol. 31, p. 89—98.
- [9] Gobrecht H., Hofmann D. - J. Phys. Chem. Solids., 1966, vol. 27, p. 509-514.
- [10] Тепляков В. В. - Использование радиоактивной газовой метки для изучения окисных катализаторов на основе Al_2O_3 , TiO_2 и процесса каталитической реакции. Автореф. канд. дис. М.: МГУ, 1974. 19 с.