Jurnal Sains Materi Indonesia
Indonesian Journal of Materials Science

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 62 - 67
ISSN : 1411-1098

Akreditasi LIPI Nomor : 536/D/2007
Tanggal 26 Juni 2007

RAPAT LAPISAN MEDAN MAGNET DALAM SISTEM BESI OKSIGEN SELAMA REAKSI SEDERHANA

Sahlan
PTIP - BPPT
Jl. M. H. Thamrin No. 8, Jakarta 10340

ABSTRAK

RAPAT LAPISAN MEDAN MAGNET DALAM SISTEM BESI OKSIGEN SELAMA REAKSI SEDERHANA. Difusi oksigen dalam bahan magnet terjadi dengan proses reaksi yang sederhana dalam ikatan system besi oksigen, dimana lapisan-lapisan kerapatan magnet sangat eksklusif dan terjadi sangat lambat bila dibandingkan dengan besi, hal yang terpenting adalah pengaruh kinetis reaksi dari pada difusi oksigen dalam besi terhadap pertumbuhan butirannya. Sehubungan dengan hasil penelitian pada difusi besi dalam bahan magnet, ada dua macam perbedaan cacat yang dominan pada difusi besi dalam bahan magnet yang bergantung pada suhu dan aktifitas oksigennya. Pada cacat titik, kekosongan kation dan intersisi besi terjadi selama pertumbuhan magnet, satu jaringan fluks besi terjadi dari batas fasa dengan aktifitas oksigen yang rendah sampai dengan yang tinggi yang kemudian digerakan oleh fluks interstisial besi dalam arah dan satu kekosongan kation dalam arah yang berlawanan. Dalam lapisan-lapisan magnet yang rapat, butiran berukuran besar atau yang berkristal tunggal difusi terjadi sepanjang batas-batas butiran, pori-pori dan retak-retak diabaikan bila akan dibandingkan terhadap difusi seutuhnya. Kemudian harga rata-rata kemunginan maksimum pertumbuhan magnet bergantung hanya pada struktur cacat dan sifat transformasi magnetnya.

Kata Kunci: Rapat lapisan medan magnet, sistem besi oksigen, struktur cacat titik

ABSTRACT

DENSE FIELD MAGNETIC LAYERS IN SYSTEM IRON OXYGEN DURING SIMPLE REACTIONS. Since oxygen diffusion in magnetite with simple reactions in the system iron-oxygen, where exclusively dense magnetite layers occurs very slowly compared with that of iron, only the latter is important for the kinetics of the magnetite growth. According to the recent studies on iron tracer diffusion in magnetite, two difference types of point defects are dominant for iron diffusion in magnetite depending on temperature and oxygen activity. These point defects are cation vacancies and iron interstitials. During the growth of magnetite, a net iron flux occurs from the phases boundary with the lower oxygen activity to that with the higher oxygen activity, which coupled with a flux of iron interstitials in the direction and one of cation vacancies in the opposite direction. In dense magnetite layers, which are large grained or single crystalline, the diffusion along grain boundaries, pores and cracks is negligible compared with the bulk diffusion. Then the maximal possible rate of the magnetite growth depends only on the defect structure and transports properties of magnetite.

Key words: Dense magnetite scales, system Iron-Oxygen, spots defect structure

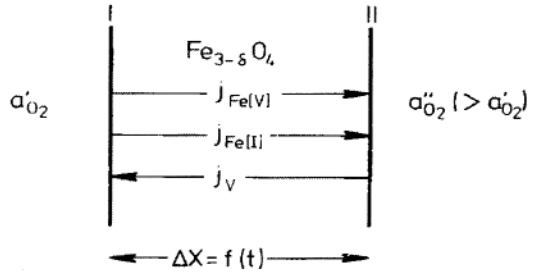
PENDAHULUAN

Pada suhu tinggi, *wüstite* oksida besi ($Fe_{1-\Delta}O$), *magnetite* ($Fe_{3-\delta}O4$) dan *hematite* ($Fe_{2+\varepsilon}O_3$) dapat berada pada fasa stabil thermodinamis bergantung pada aktifitas oksigen dan suhu. Oksida dapat berfungsi sebagai reaktan seperti layaknya produk yang berlebihan atau sedikit masalah pada reaksi suhu tinggi. Hubungan antara oksidasi wüstite pada *magnetite*, reduksi *hematite* ke *magnetite* dan reaksi larutan padat antara *wüstite* dan *hematite*. Reaksi ini hanya dapat terjadi apabila perpindahan besi dan/atau oksigen langsung pada lapisan yang dihasilkan pada keberadaan posisi *magnetite*, yang mana dalam prinsip teori peluang ditentukan oleh difusi gumpalan (*bulk diffusion*), difusi batas butiran atau oleh difusi gas pada pori-pori dan retakan. Dalam kerapatan lapisan *magnetite* yang terbentuk butiran yang besar atau kristal tunggal (*single crystalline*), difusi terjadi sepanjang batas butiran, pori-pori dan retakan dapat diabaikan bergantung pada difusi gumpalannya. Kemudian batas peluang maksimal dari pada pertumbuhan *magnetite* bergantung hanya pada struktur yang rusak atau yang cacat dan sifat perpindahan *magnetite*nya.

Daerah atau batas (*rate*) maksimal hanya dapat diverifikasikan secara eksperimental, ini apabila fraksi dari pada gaya pendorong total disalurkan oleh reaksi *partial* pada batas fasa lapisan terak (*scale*) dan ini dapat diabaikan bila hasilnya realtif kecil terhadap keaktifan difusi kelompok dalam lapisan terak yang dihasilkan.

Selama difusi oksigen dalam *magnetite* terjadi sangat perlahan dibandingkan dengan yang terjadi pada besi, hanya beberapa saja yang penting untuk kecepatan pertumbuhan butiran. Sehubungan dengan kejadian tersebut diatas pada difusi penyusupan besi dalam besi, ada dua macam perbedaan yang dominan untuk difusi besi dalam *magnetite* bergantung pada suhu dan aktifitas oksigen. Pada cacat titik akan timbul kekosongan kation (*cation vacantion*) dan penyusupan (*interstitial*) besi.

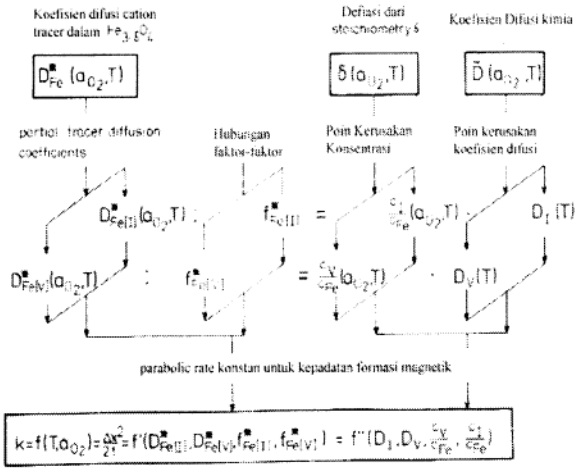
Selama pertumbuhan *magnetite*, garis *magnetite* (*flux*) besi terjadi dari batas fasa dengan aktifitas oksigen paling bawah untuk kemudian keaktifitas osigen paling atas, yang mana kopel (*coupled*) dengan fluks interstiasial besi dalam arah yang sama dan satu kekosongan kation dalam arah yang berlawanan. Ini dapat dilihat secara skematis dalam Gambar 1, yang mana urutan kejadian pada pengertian kuantitatif pertumbuhan pengendalian difusi *magnetite* yang bearti untu menetapkan titik kerja secara kuantitatif, yang mempunyai hubungan antara difusi besi, cacat titik yang tidak beraturan dan difusi cacat titik dalam *magnetite*.



Gambar 1. Fluks selama reaksi pembentukan magnet

Dapat dijelaskan dalam Gambar 2 dimana dalam urutan untuk pemahaman pengendalian difusi, pertumbuhan parabolik *magnetite* dalam perincian, dapat dipergunaan untuk mengawali terjadinya pengusutan dari koefisien difusi yang mempunyai keteraturan besi D^*_{Fe}, simpangan baku dari *stoichiometry* δ dan koefisein difusi kimia dari pada aktifitas oksigen dan suhu. Ada dua macam perbedaan cacat titik, yang pertama disebut kekosongan kation dan kedua penyusupan besi, yang mana keduanya adalah cacat dominan yaitu untuk difusi kation dan dua koefisien keteraturan *partial* yang berhubungan dengan cacat-cacat titik ini dapat diketahui dari data hasil pengukuran difusitas keteraturan. Konsentrasi kekosongan kation dengan interstisi besi dapat ditentukan dari hasil percobaan pada. Harga untuk koefisien difusi mandiri (*self-diffusion*) dari pada dua buah cacat dominant dapat terbentuk dari hasil percobaan relaksasi cacat titik.

Koefisein difusi kimia adalah hasil percobaan langsung. Kombinasi koefisein difusi penghambat *partial*, koefisien difusi mandiri untuk jenis cacat yang berbeda kemudian dibiarkan dan satu diambil untuk menentukan harga factor korelasi dan merupakan kekhaasan mekanisme difusi elementary yang berbeda yang mana merupakan cakupan cacat yang berbeda. Konstanta *rate parabolic* untuk pertumbuhan pengendalian difusi *magnetic* dapat kemudian ditentukan dengan menggunakan koefisien difusi penghambat partial dan faktor korelasi atau menggunakan konsentrasi dan koefisien difusi mandiri dari pada kekosongan kation dan interstisial besi.



Gambar 2. Hubungan antara , $D^*_{Fe}, \delta, \tilde{D}$ dalam $Fe_3\delta O_4$

TEORI

Difusi Penghambat kation

Cara umum dalam mengamati dan mempelajari difusi ion dengan mengukur perpindahan luas atau areal pengamatan penghambat ion yang akan diamati. Hal tersebut disebabkan oleh jarak antara penghambat ion yang diamati dengan ion normal, koefisien penghambat difusi D^*_{ion} diukur sebagai pengganti koefisien difusi mandiri D_{ion} ion normal. Perbedaan koefisien difusi ini dibandingkan oleh faktor korelasi f^*_{ion}, dimasukan dalam perhitungan lompatan efektif (*ineffective jumps*) dari pada penghambat untuk perpindahan dalam lingkup pergeseran luasan bidang pengamatan :

$$D^*_{ion} = D_{ion} \cdot f^*_{ion} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Dalam kristal ioni, migrasi ion dengan bantuan cacat titik maka dapat diperhatikan bahwa satu produk koefisien difusi mandiri dan konsentrasi untuk satu jenis ion sama dengan jumlah produk yang berhubungan untuk satu cacat titik. Responsibilatas untuk perpindahan ion adalah

$$D_{ion} \bullet c_{ion} = \sum_{def} D_{def} \bullet c_{def} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Untuk kasus oksida yang tidak beraturan bergantung (dalam hal ini magnetite), konsentrasi perbedaan cacat

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 62 - 67
ISSN : 1411-1098

titik juga bergantung pula pada aktifitas oksigen yang berhubungan dengan jenis urutannya

$$c_{def} = K_{def} \bullet a_{O_2}^{m} def \quad \text{.....} \quad (3)$$

Koefisien difusi penghalangnya menjadi

$$D_{ion}^{*} = f_{ion}^{*} \bullet \sum_{def} \frac{K_{def} \bullet a_{O_2}^{m_{def}} \bullet D_{def}}{c_{ion}} \quad \text{.....} \quad (4)$$

Persamaan ini memperlihatkan bahwa batas/*range* aktifitas oksigen, dimana hanya satu jenis cacat titik yang menentukan difusi ionik, dan ketergantungan aktifitas dari pada difusi penghalang menjadi identik dengan konsentrasi cacat titik yang dominan, kemampuan pada mobilitas cacat dan ion-ionnya menunjukkan bahwa aktifita oksigennya bebas.

Difusi penghalang besi sudah pada terkonduksi setelah melampaui batas stabilitas oksigen pada suhu antara 900 °C hingga 1400 °C. Aktifitas oksigen akan tetap dengan ration CO/CO_2 atau N_2/O_2, dimana campuran gas dan pengukurannya mempergunakan sel-*EMF* dengan elektrolit zircon. Koefisien difusi penghalang yang diukur akan mencapai ambang batas tidak lebih atau kurang dari ±10 % seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3. Isotermis dari pada koefisien difusi penghalang besi memperlihatkan batas minimum dan dapat dituliskan dengan persamaan matematik sederhana

$$D_{Fe}^{*} = D_{[V]}^{o} \bullet a_{O_2}^{2/3} + D_{[I]}^{o} \bullet a_{O_2}^{-2/3} \quad \text{.....} \quad (5)$$

Simpangan baku dari hubungan ini hanya terjadi pada aktifitas oksigen yang sangat tinggi, dimana koefisien difusi penghalang diukur dengan hasil yang diperoleh lebih kecil dari pada harga hasil perhitungan.

Dua bagian pada persamaan tersebut diatas menunjukkan koefisien difusi penghalang besi *partial* untuk difusi ion-ion besi yang melewati kekosongan kation atau interstitial besi. Pada aktifitas oksigen yang rendah, interstitial besi merupakan cacat titik dominan untuk difusi besi dengan kekosongan kationnya adalah dominan pada aktifitas oksigen yang tinggi.

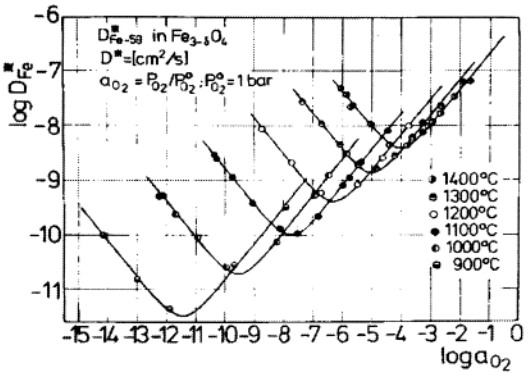
Struktur *Magnetite*

Magnetite mempunyai distribusi kation yang berbanding terbalik terhadap struktur kumpuran (*spinal*)nya pada suhu ruangan. Komposisi magnetis bervariasi terhadap aktifitas oksigen dan suhunya oleh kejadian munculnya kekosongan kation dan *interstitial* besi sebagai cacat titik dominan. Kekosongan kation terbentuk oleh oksida ion Fe^{2+} ke ion Fe^{3+} sehingga menjadi

$$3Fe_{Fe}^{2+} + 2/3O_2(g) = 2Fe_{Fe}^{3+} + V_{Fe} + 1/3Fe_3O_4(g); K_V \quad \text{...(6)}$$

Bentuk reaksi untuk ion interstitialnya adalah:

$$Fe_{Fe}^{n+} + V_I = Fe_I^{n+} + V_{Fe}; K_{Fr} \quad \text{.....} \quad (7)$$



Gambar 3. Koefisien penghalang difusi besi terhadap magnet

Dengan menggunakan konsep cacat titik termodinamik dan mengumpamakan cacat titik dalam magnetite dianggap idealis. Satu cacat titik dapat mengatur dan mengikat aktifitas oksigen untuk berkonsentrasi menempati setiap kisi molekul. Hasil untuk konsentrasi kekosongan rendah adalah:

$$[V_{Fe}] = \frac{K_V}{4} \bullet a_{O_2}^{2/3} \quad \text{.....} \quad (8)$$

dimana K_V adalah konstanta aksi massa untuk pembentukan kekosongan. Untuk memasukan kedalam simpangan baku dari persamaan diatas akan terjadi pada konsentrasi kekosongan yang tinggi yaitu seperti a_{O_2} yang tinggi, dimana konsentrasi ion -Fe^{3+} setiap molekulnya menjadi lebih besar dari pada 2 dan bahwa ion –Fe^{2+} lebih kecil, pendekatan teorema ini dapat dituliskan

$$[V_{Fe}] = \frac{K_V}{4} \bullet a_{O_2}^{2/3} \bullet \left\{ \frac{1}{1 + 2K_V \bullet a_{O_2}^{2/3}} \right\} \quad \text{.....} \quad (9)$$

Untuk konsentrasi kekosongan yang rendah pada persamaan diatas praktis menjadi identik dengan kejadian sebelumnya, oleh karena itu secara umum dapat dipergunakan untuk menjelaskan ketidakbebasan aktifitas oksigen dari pada konsentrasi pada kekosongan kation dalam magnet. Hubungan persamaan yang menjelaskan ketidakbebasan aktifitas oksigen dari pada konsentrasi interstitial besi adalah

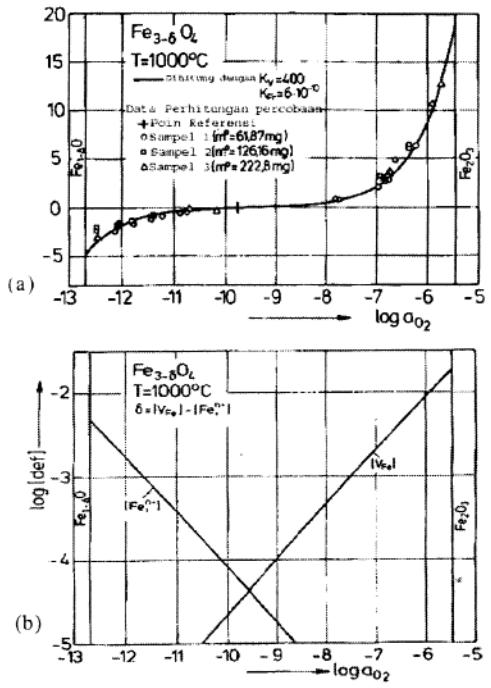
$$[Fe_I^{n+}] = \frac{12K_{Fr}}{K_V} \bullet a_{O_2}^{-2/3} = K_I \bullet a_{O_2}^{-2/3} \quad \text{.....} \quad (10)$$

Dengan K_{Fr} adalah konstanta aksi massa untuk keseimbangan cacat *Frenkel* dan K_I adalah konstanta total yang mengandung K_{Fr} dan K_V.

Simpangan baku dari *stoichiometry*, δ dalam $Fe_{3-\delta}O_4$ diberikan oleh adannya perbedaan konsentrasi kekosongan kation dan interstitial besi pada setiap kisi molekulnya, yaitu

$$\delta = [V_{Fe}] - [Fe_{Fe}^{n+}] \quad \text{.....} \quad (11)$$

Dengan menggunakan persamaan (11) ini, satu yang dapat dilihat bahwa isotermis δ sebagai fungsi logaritma aktifitas oksigen, dengan cara yang sama kurva titrasi, simetris titik adalah merupakan gambaran stoikiometri. Simetris ini menunjukkan perilaku memberikan kesempatan satu untuk menentukan nilai atau harga mutlak (*absolute*) untuk konsentrasi cacat titik yang berbeda dan berbanding langsung terhadap konstanta aksi massanya.



Gambar 4. (a) Nonstoichiometri magnet pada suhu 1000 °C, (b) Konsentrasi cacat titik dalam magnet pada suhu 1000 °C

Nonstoichiometri magnetic yang diamati dilaboratorium dalam daerah suhu antara 900 °C dan 1200 °C dengan menggunakan banyak sampel kristal tunggal. Perubahan berat yang diamati sebagai fungsi perubahan aktifitas oksigen pada suhu konstan dengan *microbalance* simetris, dengan tingkat kebisingan dan resolusi sekitar 1μg. Aktifitas oksigen yang terikat oleh pencampuran gas dan dideteksi dengan menggunakan sel *EMF*. Sebagai contoh, untuk menghasilkan isoterm δ sebagai fungsi aktifitas oksigen terlihat pada suhu 1000 °C (Gambar 4a). Titik-titik data yang diberikan untuk tiga sampel yang berbeda secara bersama-sama dengan menghitung isoterm dengan menggunakan pendekatan aksi massa konstan.

Konsentrasi cacat titik yang dihasilkan dari Gambar 4a ditampilkan pada Gambar 4b, dimana kedua skala adalah bentuk logaritma. Dua garis dalam gambar ini mempunyai lereng sekitar 2/3 atau -2/3. Hasil konfirmasi ini, pengasumsian dapat dibuat lebih awal dengan cacat-cacat titik dalam bentuk *magnetite* jawaban yang idealnya. *Magnetite stoichiometry* merupakan fenomena ketida teraturan menurut *Frenkel*, seperti yang ditunjuan dalam dua garis seperti pada Gambar 4b.

Difusi Cacat Titik

Oleh hasil percobaan dan pengujian relaksasi cacat titik sebagai contoh, pengukuran keseimbangan ulang kinetis *magnetite* setelah perubahan aktifitas oksigen yang tiba-tiba pada suhu tetap, koefisien difusi kimianya ditentukan oleh hukum ketetapan pertama *Fick* dapat dipergunakan. Hal ini disebabkan oleh konduktifitas listrik yang tinggi dari pada *magnetite* dan konstanta konduktivitas pendekatan ratio Fe^{2+}/Fe^{3+}, pengaruh medan listrik internal pada ralaksasi kinetis realtif kecil dapat diabaikan. Jadi koefisien difusi kimia, $\tilde{D}$ yang diukur langsung, adalah sama dengan koefisien difusi-mandiri dari pada cacat-cacat titik dominannya, yang dapat ditingkatkan pada konsentrasi cacat kecil saja. Sehubungan dengan pembahasan sebelumnya dalam hubungan pada Gambar 2 untuk kedua kekosongan kation atau interstitial besi, mempunyai hubungan sederhana yang dekat antara koefisien difusi pengahalang besi *partial*, koefisien difusi mandiri untuk cacat dan factor korelasi:

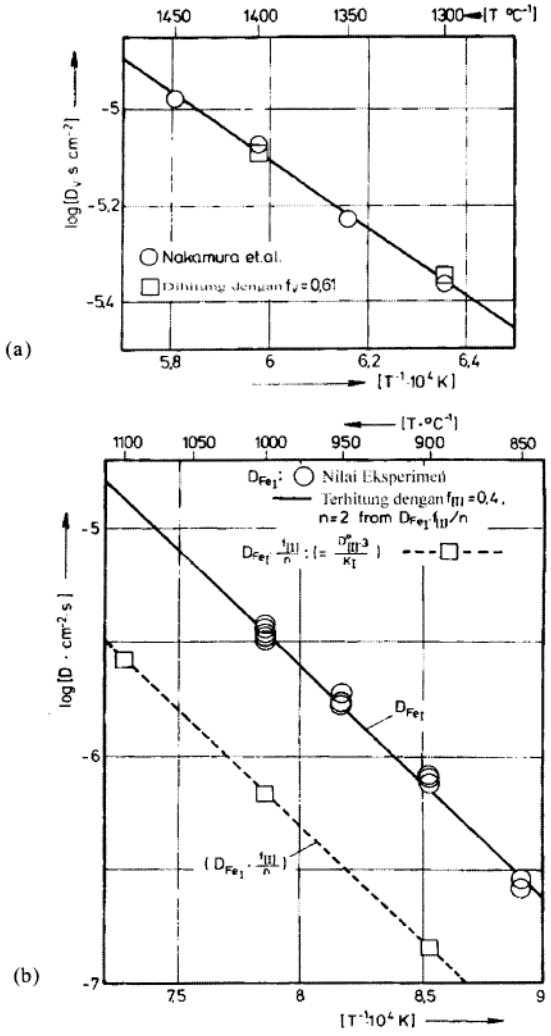
$$f^*_{Fe[V]} = \left\{ \frac{D^*_{Fe[V]} \bullet c_{Fe}}{D_V \bullet c_V} \right\}_{nO_2 = kons\,tan} \quad \text{..... (12a)}$$

$$f^*_{Fe[I]} = \left\{ \frac{D^*_{Fe[I]} \bullet c_{Fe}}{D_{FeI} \bullet c_{FeI}} \right\}_{nO_2 = kons\,tan} \quad \text{..... (12b)}$$

Persamaan ini dapat dipergunakan untuk mencari harga pengujian untuk fator korelasi $f^*_{Fe[V]}$ dan $f^*_{Fe[I]}$ dari data percobaan untuk difusi penghalang besi, konsentrasi cacat-cacat titik dan difusifitas-difusitas lainnya. Faktor korelasi ini analog dengan ratio *Haven*, yang dipergunakan untuk menganalisis data konduktifitas listrik dengan bantuan persamaan *Nernst-Einstein* yang berisikan faktor korelasi geometri $f_{[def]}$, dapat dipergunakan dari struktur kristal untuk mekanisme difusi yang ada, dan faktor n untuk menghitung banyaknya langkah-langkah berjenjang yang diperlukan untuk memindahkan posisi kisi ion penghalang ke yang lainnya. Harga n adalah satu untuk satu kejadian kekosongan atau mekanisme difusi interstitial akan tetapi dua untuk kejadian mekanisme interstitial.

Hasil pengujian dari suatu penelitian pada relaksasi cacat titik pada aktifitas oksigen yang tinggi, dengan kekosongan kation adalah dominan yang terjadi dalam daerah antara 1300 °C dan 1450 °C. Koefisien difusi mandiri kosong digerakkan, dan ini dapat dilihat dari hasil pengukuran seperti pada Gambar 5a yang panjang dengan data titik yang sudah dihitung dengan

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 62 - 67
ISSN : 1411-1098



Gambar 5. Koefisien difusi mandiri untuk cacat titik dalam magnet : (a) Kekosongan kation, (b) Interstisial besi

menggunakan data dari difusi penghalang besi, *nonstoichiometry magnetite*, dan harga 0,61 untuk faktor korelasi $f_{[V]}$ sebagai parameter yang mengikat.

Dengan mempertimbangkan adanya kesalahan penelitian, harga ini dalam batas kewajaran dengan dihitung menggunakan *Peterson*. Untuk difusi kation melalui koordinat tetrahedral ($f_{[V]}$ = 0,5) dan melalui kekosongan koordinat oktahedral ($f_{[V]}$ = 0,56) maka harga $f_{[V]}$ dihitung dari pertimbangan struktur awal. Pada basis data yang baru ini jelas tidak mungkin untuk membedakan antara difusi kekosongan tetrahedral dan oktahedral.

Percobaan penelitian terhadap relaksasi cacat titik yang mempergunakan keseimbangan mikro pada aktifitas oksigen rendah, dimana interstitial besi adalah dominan cacat titik, dengan sampel kristal tunggal dalam suhu antara 850 °C hingga 1000 °C. Titik-titik data hasil percobaan ditampilkan pada Gambar 5b bersama dengan hasil antara koefisien difusi mandiri untuk *interstitial* besi dan faktor pembanding untuk difusi penghalang besi melalui cacat titik ini, yang sudah dihitung dari difusi penghalang dan data *stoichiometry*.

Perbedaan antara dua garis menunjukkan bahwa mekanisme difusi *interstitial* adalah dominan pada aktifitas osigen rendah dan bahwa factor korelasi geometri $f_{[I]}$ sekitar 0,4. Harga ini dapat dibandingkan harga perhitungan pada basis pertimbangan geometris oleh *Peterson* untuk tujuh peluang mekanisme difusi *interstitial*. Hanya satu dari harga yang dihitung yang mempunyai kesamaan dengan percobaan yang lain dan harga yang lain dapat dikeluarkan sebagai lapisan sisi luarnya. Mekanisme yang berhubungan dengan harga f yang dihitung adalah 0,46 adalah merupakan garis yang tidak lurus dan termasuk ion-ion besi *interstitial* pada posisi kisi tetrahedral dan ion-ion besi normal pada sisi oktahedral.

KESIMPULAN

Dalam menganalisis terhadap rapat lapisan medan magnet dalam sistem besi oksigen yang terjadi pada reaksi sederhana, pertama yang dilakukan adalah memperhatikan keadaan suhu. Pada suhu tinggi, *wüstite* oksida besi ($Fe_{1-\Delta}O$), *magnetite* ($Fe_{3-\delta}O4$) dan *hematite* ($Fe_{2+\varepsilon}O_3$) dapat berada pada fasa stabil termodinamis bergantung pada aktifitas oksigen dan suhu. Oksida dapat berfungsi sebagai reaktan seperti layaknya produk yang berlebihan atau sedikit masalah pada reaksi suhu tinggi. Yang kedua adalah memperhatikan hubungan antara oksidasi *wüstite* pada *magnetite*, reduksi *hematite* ke *magnetite* dan reaksi larutan padat antara *wüstite* dan *hematite*.

Dalam kerapatan lapisan *magnetite* yang terbentuk butiran yang besar atau kristal tunggal (*single crystalline*), difusi terjadi sepanjang batas butiran, pori-pori dan retakan dapat diabaikan bergantung pada difusi gumpalannya. Kemudian batas peluang maksimal dari pada pertumbuhan magnetite bergantung hanya pada struktur yang rusak atau yang cacat dan sifat perpindahan *magnetite*nya.

Cara umum dalam mengamati dan mempelajari difusi ion dengan mengukur perpindahan luas atau areal pengamatan penghambat ion yang akan diamati. Hal ini disebabkan oleh jarak antara penghambat ion yang diamati dengan ion normal, koefisien penghambat difusi D^*_{ion} diukur sebagai pengganti koefisien difusi mandiri D_{ion} ion normal

DAFTAR ACUAN

[1]. CASTLE, J.E. and SURMAN, P.L.J., *Physical Chemistry*, **71** (1997) 4321-4323
[2]. CASTLE J.E. and SURMAN, P.L.J. , *Physical Chemistry*, **73** (1999) 632-634
[3]. DIECKMANN, R. and SCHMALZRIED, H.Z, *Physical Chem. N.F*, **96** (1999) 331-333

[4]. DIECKMANN, R and SCHMALZRIED H. BER. BUNSENGES, *Phys. Chem.*, **81** (1997) 344 – 347
[5]. DIECKMANN,R and SCHMALZRIED, H. BER. BUNSENGES, *Phys. Chem*, **81** (1997) 441 – 419
[6]. HALLORAN, J.W and BOWEN, H.K.J. *Am Ceram.Soc*, **63**, (2000) 58 - 65
[7]. SCHMALZRIED, H.Z., *Phys.Chem.N.F.*, **31** (1999) 184 – 197
[8]. NAKAMURA,A.YAMAUCHI,S. FUEKI,K and MUKAIBU,T.J., *Phys Solids*, **39** (1998) 1203 – 1206
[9]. DIECKMANN, R. BER. BUNSENGES., *Phys. Chem.*, **86** (1998) 1203 – 1206