

酸化リチウムにおける酸素イオンの自己拡散

秋山, 雅英
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

安藤, 健
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

大石, 行理
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17512>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 2 (2), pp.17-25, 1981-01-20. 九州大学大学院総合理工学
研究科
バージョン :
権利関係 :

酸化リチウムにおける酸素イオンの自己拡散

秋山雅英*・安藤 健**・大石行理**

Self-Diffusion of Oxygen Ion in Lithium Oxide

Masahide AKIYAMA, Ken ANDO
and Yasumichi OISHI

(昭和55年10月31日受理)

Abstract

Self-diffusion coefficients of the oxygen ion in antifluorite-cubic Li_2O were determined by means of the gas-solid isotope exchange and solid-phase analysis technique using ^{18}O as the tracer. The lattice diffusion coefficient was estimated by utilizing the relationship between grain-size and particle-size dependences of the apparent diffusion coefficients determined for polycrystalline samples. Diffusion characteristics of the constituent ions in antifluorite-cubic crystals were discussed in comparison with those in fluorite-cubic crystals. The ionic conductivity for Li_2O was discussed in terms of the diffusivities of both constituent ions.

1. 緒 言

Li_2O は、逆螢石型立方晶構造を有し、Fig. 1 に示すように O^{2-} イオンは面心立方副格子を、 Li^+ イオンは単純立方副格子を構成している。この構造は、いわゆる螢石型立方晶構造の陽イオンと陰イオンの副格子を逆転させたものに一致する。

螢石型立方晶の $\text{ThO}_2^{1)}$ 、 $\text{UO}_2^{2)}$ 、および $\text{CaF}_2^{3)}$ については、陰イオンの自己拡散係数は、陽イオンのそれより大きく、この事実は螢石型構造の特徴である。その理由の一つは、螢石型構造では、陰イオン Frenkel 型欠陥の生成エネルギーが Schottky 型欠陥のそれより小さく⁴⁾、その結果 Frenkel 型欠陥の濃度が大きくなりやすいためである。この考えを、逆螢石型構造に適用するならば、 Li_2O においては副格子構造の逆転に伴い、成分イオンの自己拡散係数の相対的大きさは、螢石型構造のそれから逆転することが予想される。

この問題を明らかにするため、Oishi らは Li_2O 中の Li^+ イオンの自己拡散係数⁵⁾ を、Ando らは O^{2-} イオンの自己拡散係数⁶⁾ の測定を行っている。

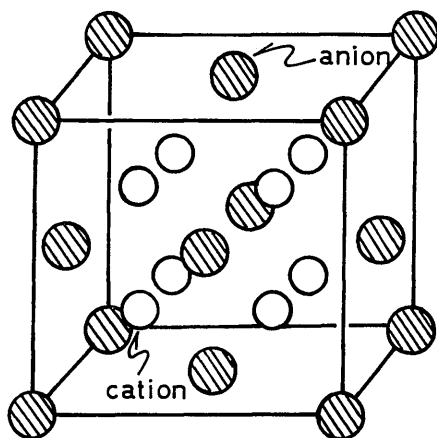


Fig. 1 Antifluorite-cubic structure.

Li^+ イオンの自己拡散係数は、安定同位体、 ^6Li をトレーサーとし、切削法により、 $515^\circ\sim 1288^\circ\text{C}$ の温度領域で測定された⁵⁾。その結果、 Li^+ イオンの自己拡散係数は、 1000°C 付近を境に二つの温度領域に分けられる。高温領域における Li^+ イオンの自己拡散係数の温度依存性は、

$$D = 4.06 \times 10^3 \exp(-58.2 \times 10^3 / RT) \quad \text{cm}^2/\text{s}, \quad (1)$$

* 材料開発工学専攻博士課程

** 材料開発工学専攻

で表わされ、これは intrinsic な拡散によると解釈されている。それに対して、低温の extrinsic な拡散の領域では、

$$D = 3.25 \times 10^{-3} \exp(-23.4 \times 10^3 / RT) \text{ cm}^2/\text{s}, \quad (2)$$

で表わされた。また Li^+ イオンは、粒界拡散を示さないことが明らかにされた。

O^{2-} イオンの自己拡散係数は、ホットプレス法で作製した多結晶を用いて、安定同位体、 ^{18}O 、をトレーサーとする気相-固相同位体交換法によって、気相中の ^{18}O 濃度の減少量測定から求められた⁶⁾。測定は、 $874^\circ \sim 1129^\circ\text{C}$ の温度領域で行われ、拡散係数の温度依存性は、単一のアレニウス式では表わされず、高温領域は、

$$D = 58.4 \exp(-77.2 \times 10^3 / RT) \text{ cm}^2/\text{s}, \quad (3)$$

で与えられた。この測定では、試料の蒸発の影響に対する補正が行われたほかに、粒界拡散に関する仮定を行った。すなわち、 O^{2-} イオンの粒界拡散は速く、拡散焼鈍のごく初期に、粒界における ^{18}O 濃度は気相中のそれに等しくなると仮定し、試料粒子径の代わりに結晶子径を用いて、拡散係数を算出している。この仮定が満足されていない場合には、拡散係数は真の値より小さく計算される可能性がある。

Li_2O の蒸発の影響について考えると、試料の蒸発がある場合、気相の酸素は、試料中の酸素との交換だけでなく、 Li_2O の蒸発成分とも交換する。このため、気相分析法によって交換量を求める場合、この蒸発の影響がうまく補正されているかどうかが問題となる。

本研究では、上記の理由から、 O^{2-} イオンの自己拡散係数の再測定を行った。 O^{2-} イオンの粒界における促進の有無を明らかにするため、拡散実験に用いる多結晶試料の大きさを変化させて拡散係数の測定を行い、その粒径依存性から格子拡散係数を算出した。試料の蒸発については、それから生じる誤差を小さくする方法として、試料中の ^{18}O 濃度の増加量を測定する固相分析法を採用した。さらに単結晶試料についても拡散係数を測定し、蒸発の影響について検討を加えた。

得られた結果を、 Li^+ イオンおよび螢石型結晶系の自己拡散係数と比較した。さらに、その結果をもとに螢石型結晶中の両成分イオンの自己拡散係数の特徴に

ついて考察した。

Li_2O については、Biefeld らがイオン伝導度の測定を行っているが、その電荷担体および伝導機構については明らかにされていない⁷⁾。本研究では、イオン伝導度と両成分イオンの自己拡散係数との比較を行い、考察を加えた。

2. 格子拡散係数の決定方法

2.1 拡散係数の測定法

出発原料である Li_2O 粉末* を、真空中 900°C で2時間加熱後、炭化タングステン乳鉢中で粉碎した。この粉末に、等方プレスによりペレット状(直径 10 mm, 高さ 10 mm)に成形し、真空中 1200°C で20時間焼結した。得られた焼結体の密度は、理論値の94%であった。6個の焼結体から、エメリー紙による研磨により、それぞれ大きさの異なる4個の立方体を作製し、これを拡散用試料とした。SEM 観察から求められた焼結体の結晶子径は、ペレットにより異なり、 $70 \sim 130 \mu\text{m}$ であった。

単結晶試料は、真空溶融法⁸⁾とフローティング・ゾーン法⁹⁾とで作製されたものを用いた。

拡散係数の測定は、安定同位体、 ^{18}O 、をトレーサーとする気相-固相同位体交換法によった。 ^{18}O 濃縮度が約20%の酸素ガス雰囲気中で、拡散焼鈍を行ったあとの試料酸化物を炭素と反応させ、 CO ガスを発生させた。Fe 触媒を用いて、 CO を CO_2 に変換した。質量分析計で CO_2 中の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を測定し、これから ^{18}O 拡散量を決定した。

雰囲気中の O_2 と Li_2O との酸素同位体交換において、その交換反応速度は、試料中の酸素の拡散により律速される⁵⁾。したがって、拡散係数の算出には、一定容積の完全攪拌流体から球への拡散に対する次式を用いた¹⁰⁾。

$$\frac{Mt}{M_\infty} = (1 + \lambda) \left\{ 1 - \frac{r_1}{r_1 + r_2} e^{-\text{erfc}(r_1 S \sqrt{Dt}/\lambda)} - \frac{r_2}{r_1 + r_2} e^{-\text{erfc}(-r_2 S \sqrt{Dt}/\lambda)} \right\}, \quad (4)$$

ここで

$$r_1 = \frac{1}{2} \left[\left\{ 1 + (4\lambda/3) \right\}^{\frac{1}{2}} + 1 \right],$$

* Cerac/Pure 社製。純度：99%。不純物濃度：0.1% Na, 0.01% Ca, 0.005% Al, 0.001% Cu, 0.001% Fe, 0.001% Mg。

$$r_2 = r_1 - 1,$$

である。また $Mt/M\infty$ は、 t 時間および無限大時間における拡散量の比、 λ は気相と固相の酸素の原子数の比、 D は拡散係数、 t は拡散時間、 S は試料の比表面積（単位体積当りの表面積）、 $\text{erfc}(z) = \exp(z^2) \text{erfc}(z)$ を表わす。

上式中の S は、試料粒子の半径を a とすると次式で表わされる。

$$S = \frac{3}{a}. \quad (5)$$

本研究では、各試料について、 S を幾何学的測定から決定し、これを(5)式に代入して粒子半径を求めた。

多結晶体試料の場合には、それぞれの拡散実験に対して、 a として一つは粒子半径を用いて、もう一つは結晶子半径を用いて、2種類の拡散係数を算出した。

2.2 拡散係数の試料径依存性

拡散が粒界で促進される場合、Fig. 2 に示すように、 ^{18}O は優先的に粒界に沿って拡散し、次いで粒界から結晶子内部に拡散する。試料粒子半径を R 、結晶子半径を r とし、これらを(4)式に代入し得られる拡散係数をそれぞれ D_p 、 D_g とすると、この場合には次の関係が成立する。

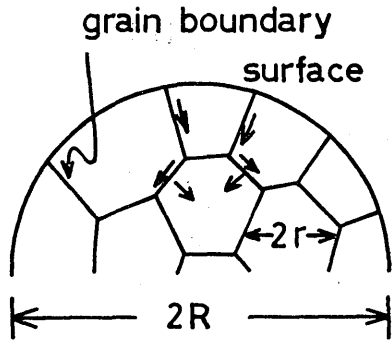


Fig. 2 Schematic diagram of grain-boundary enhanced diffusion.

$$\frac{D_p}{R^2} = \frac{D_g}{r^2} = \text{一定} \quad (6)$$

結晶子径を一定にして、試料の大きさを変化させて D_p 、 D_g を求める場合、拡散焼鈍のごく初期に粒界における ^{18}O の飽和が完全であれば、それらは Fig. 3 の(a)のようになる。 D_g は粒子半径によらず一定値を示すのに対して、 D_p は(6)式の関係から粒子半径の2乗に比例して増加する。試料径が小さくなり、一

個の結晶子径に等しくなると、 D_p は D_g に一致する。この場合、測定すべき格子拡散係数は D_g である。

粒界促進拡散がない場合、Fig. 3 の(b)に示すように D_p は試料径によらず一定値を示すのに対して、 D_g は粒子半径の2乗に比例して減少する。この場合は、測定すべき格子拡散係数は D_p である。

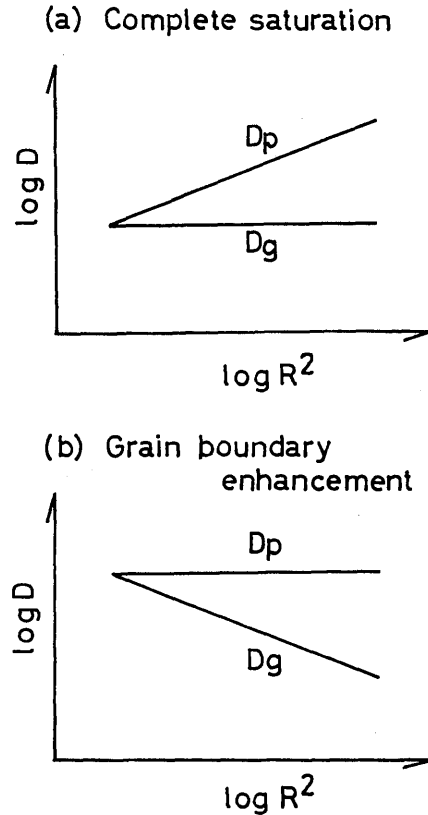


Fig. 3 Particle-radius dependences of diffusion coefficients calculated in terms of particle radius and grain radius.

この様に D_p と D_g の試料粒子径依存性から、粒界拡散の有無あるいは促進の程度を判別することができる。Fig. 3 には極端な例を示したが、そのほかに、格子拡散係数に比べて粒界拡散係数がそれほど大きくない場合、あるいは用いた試料に対して結晶子径の大きさが相対的に小さい場合、上記の二つの極端な場合の中間として、後述のように、 D_p 、 D_g ともに試料径に依存する結果を示すことがある。

3. 実験結果

試料粒子半径を(4)式に代入して計算した拡散係数 D_p および結晶子半径を用いて計算した拡散係数 D_g を、粒子半径の2乗に対してプロットした結果をFig. 4に示す。この場合、 D_p は粒子半径が小さくなると小さくなる。このことは、 O^{2-} イオンの拡散が粒界で促進されることを示している。それに対して、 D_g は粒子半径が小さくなると、大きくなる。この結果は、粒界における ^{18}O の飽和が不完全であることを意味する。

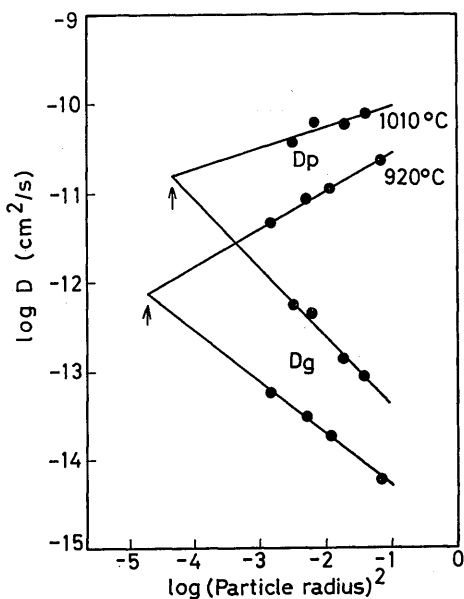


Fig. 4 Particle-radius dependences of apparent diffusion coefficients of oxygen ion calculated in terms of particle radius and grain radius for polycrystalline Li_2O ,

Shirasaki らは、粒界での拡散係数が格子拡散係数に比較してそれほど大きくない場合、 D_p の粒子半径依存性と D_g のそれとの交点が、格子拡散係数の近似値を与えることを示した¹³⁾。しかしこの方法を用いるに当たって、本研究のように D_p 、 D_g を粒子半径の2乗に対してプロットした方が良い直線性が得られる。

D_p と D_g の交点の位置は、用いた試料の結晶子半径(矢印)に近い値となった。この結果は、粒界における ^{18}O の飽和は、拡散試料の大きさが結晶子のそれに近くなるまで不完全であることを示すとともに、交

点の値が近似的に格子拡散係数を与えることを示唆している。この方法は、また比表面積 S の見積りの誤差の判別も可能にする。いま仮りに幾何学的方法によって求められた S を、真の値より小さく計算したとすると、 D_p と D_g の交点から求めた見掛けの結晶子半径は、用いた試料のそれより小さな値を示すはずである。本研究で両者が近い値を示したことは、 S の評価が適当であったことを示唆している。

上記方法で求めた Li_2O 中の O^{2-} イオンの格子拡散係数の温度依存性を Fig. 5 に示す。図中の白丸は、Ando らが気相分析法により求めた O^{2-} イオンの自己拡散係数である⁶⁾。測定誤差を考慮に入れると、両者は比較的よい一致を示している。しかし、本研究の方が測定精度が高いと理解される。本研究で使用した試料について、粒界における ^{18}O の飽和が不完全であるのは、試料径に対する結晶子径の大きさが、比較的小さかったためであると考えられる。

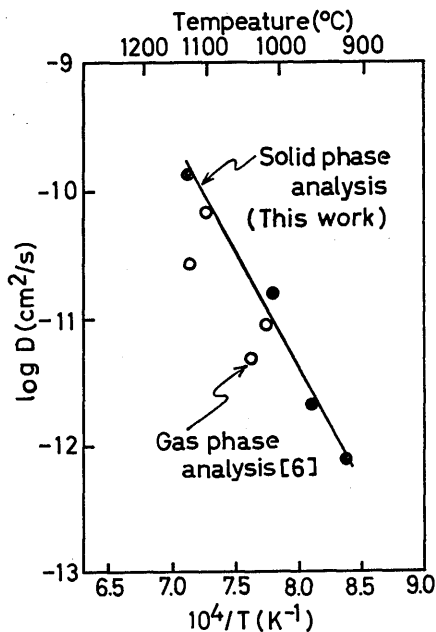


Fig. 5 Lattice diffusion coefficients of oxygen ion in Li_2O as a function of temperature.

本研究で得られた O^{2-} イオンの格子拡散係数は、 $920^{\circ}\sim 1130^{\circ}C$ の温度領域で、

$$D = 1.52 \times 10^3 \exp(-83.3 \times 10^3 / RT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (7)$$

で表わされた。この O^{2-} イオンの拡散の活性化エネルギー, 83.3 kcal/mol, は, Li^+ イオンの intrinsic なそれ, 58.2 kcal/mol¹⁵⁾, より約 25 kcal/mol 大きい。活性化エネルギーの大きさおよび後で述べる拡散係数と融点との関係から判断して, 本研究で明らかにされた O^{2-} イオンの格子拡散係数は, intrinsic な拡散に対するものと解釈される。

多結晶試料について, 上記の測定温度より低い 860°C と 750°C では, D_p が試料径の減少とともに大きくなるという異常性を示した。粉末 X線回折の結果, これらの温度では, 試料中に, 立方晶のほかに菱面体晶¹²⁾ の生成が認められた。すなわち, 低温では拡散焼鈍中に, Li_2O の結晶構造に変化が起こったために, 異常な測定値を示したことがわかった。

単結晶試料について, 960°C における測定では, 拡散係数は 2.57×10^{-12} cm²/s となった。この値は (7) 式に一致しているが, この温度以上では, 単結晶試料について得られた拡散係数は, 多結晶のそれより小さく, その度合は, 拡散時間が長いほど, また温度が高いほど大きくなった。この原因は, 試料の蒸発によるものである。逆に低温においては, 拡散係数は多結晶体のそれと同様に, 見掛け上大きな値を示した。拡散焼鈍後, 試料表面に白い粉末が生成しているのが観察された。特に, 587°C では試料の重量増加を伴うことが認められた。この事実, 気相中の酸素が Li_2O 中に取込まれていることを示しており, 低温における異常に大きな拡散係数はこれに原因している。低温で Li_2O は, 構造の変化ばかりでなく化学組成の変化も起こしている可能性がある。以上の理由で, 本研究では, 単結晶についての測定値は採用しなかった。

4. 考 察

Li_2O 中の両成分イオンの自己拡散係数の比較を Fig. 6 に示した。また同図中には, CaF_2 についての測定結果³⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ も合わせて示した。 Li_2O においては, Li^+ イオンの自己拡散係数は, O^{2-} イオンのそれより数桁大きな値を示している。この結果, Li_2O では成分イオンの自己拡散係数の相対的大きさは, 螢石型結晶のそれから逆転することが明らかとなった。 Li_2O 中の Li^+ イオンの自己拡散係数は, CaF_2 中の F^- イオンのそれ³⁾ に近く, O^{2-} イオンの自己拡散係数は, Ca^{2+} イオンのそれ¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ に近い。その理由は, 両結晶とも一価と二価のイオンから構成されてお

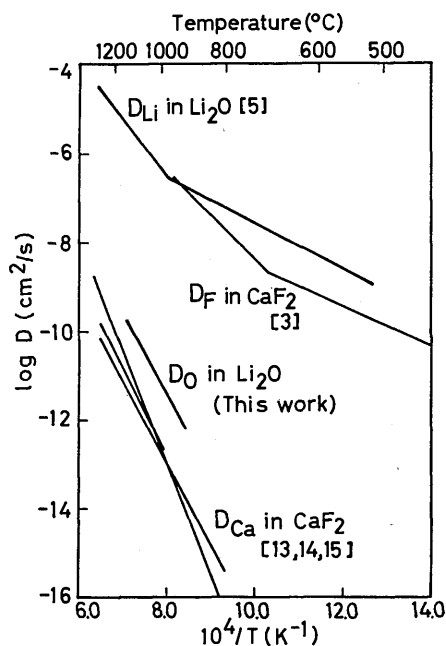


Fig. 6 Comparison of self-diffusion coefficients for antifluorite-cubic Li_2O and fluorite-cubic CaF_2 .

り, その凝集エネルギーの大きさが近いためであると考えられる。両結晶の凝集エネルギーが同程度の値を有することは, CaF_2 の融点が 1418°C³⁾, Li_2O のそれが 1430°C⁹⁾ と近いことから推定される。

上記の結果から, 螢石型および逆螢石型構造においては, 単純立方副格子を構成しているイオンの拡散の活性化エネルギーは, 面心立方副格子を構成しているイオンのそれより小さく, その結果, 自己拡散係数の絶対値は大きくなるといえる。

逆螢石型 Li_2O 中の Li^+ イオンおよび O^{2-} イオンの intrinsic な拡散に対する活性化エネルギー, $Q(Li)$, $Q(O)$, は, 螢石型結晶からの類推により, 次式で表わされる¹⁶⁾。

$$Q(Li) = \Delta H_m(Li) + \frac{1}{2} \Delta H_F, \quad (8)$$

$$Q(O) = \Delta H_m(O) - \Delta H_F + \Delta H_S, \quad (9)$$

ここで $\Delta H_m(Li)$ および $\Delta H_m(O)$ は, それぞれ Li^+ イオンおよび O^{2-} イオンの移動エネルギーである。また, ΔH_F , ΔH_S は, それぞれ Li^+ イオンの Frenkel 型欠陥および Schottky 型欠陥の生成エネ

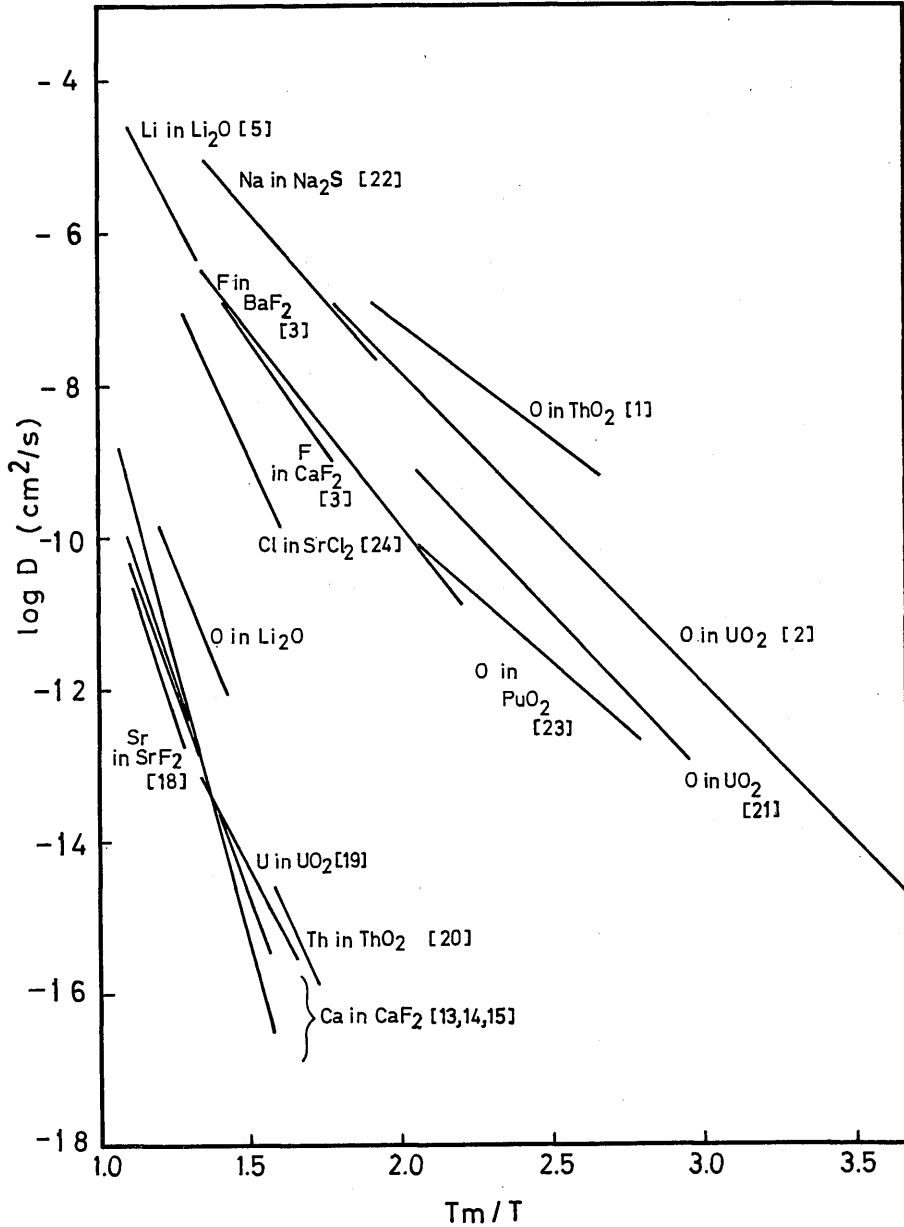


Fig. 7 Self-diffusion coefficients of constituent ions for fluorite-cubic and antifluorite-cubic crystals as a function of normalized temperature.

ルギーである。Li⁺ イオンの extrinsic な領域における拡散の活性化エネルギー、23.4 kcal/mol⁵⁾ を、Li⁺ イオンの移動に要するエネルギーであるとする、Li⁺ イオンの Frenkel 型欠陥の生成エネルギーは、(8) 式から $\Delta H_F = 69.6$ kcal/mol となる。この

値を (9) 式に代入すると、 $\Delta H_s + \Delta H_m(O)$ は 152.9 kcal/mol となる。Fig. 6 における比較からわかるように、Li₂O と CaF₂ については、成分イオンの拡散特性が類似していることから、Ca²⁺ イオンについて予想されている移動エネルギー、35 kcal/mol³⁾ を

Li₂O 中の O²⁻ イオンの $\Delta H_m(O)$ に適用すると、Li₂O 中の Schottky 型欠陥の生成エネルギーは、 $\Delta H_S \approx 120$ kcal/mol となる。

螢石型および逆螢石型結晶について測定されている成分イオンの自己拡散係数の絶対値および活性化エネルギーを比較すると、その値は幅広く分布しているが、自己拡散係数を、個々の結晶の融点、 T_m 、と測定温度との比 T_m/T の関数として表わすと、Fig. 7 に示すように、系統的に整理される¹⁷⁾。これより、螢石型および逆螢石型結晶における成分イオンの自己拡散係数は二つの系列に大別されることがわかる。

拡散係数の小さい方のイオンに対する自己拡散係数の T_m/T 依存性は、かなり類似しており、これらの値を $T_m/T = 1$ に外挿すると、拡散係数は $10^{-8} \sim 10^{-9}$ cm²/s となる。この値は、固体状態における拡散係数の上限値と解釈される。Fig. 7 に示される自己拡散係数、 D 、の T_m/T 依存性は、

$$D = D_0 \exp\{-(Q/T_m R) \cdot (T_m/T)\}, \quad (10)$$

で表わされ、その傾きは $Q/T_m R$ を与える。ここで、 Q は拡散の活性化エネルギー、 R はガス定数、 D_0 は頻度因子である。この Q/T_m の値を、螢石型および逆螢石型結晶の成分イオンについて整理すると Table 1 のようになる。拡散係数の小さい方のイオンの場合、二価のイオンの Q/T_m の値は、四価イオンのそれより大きい。

自己拡散係数の大きい方のイオンについて、拡散係数を高温側に外挿すると、融点以下の温度ですでに

10^{-6} cm²/s の値を示す。この値は、一般に液体が示す拡散係数である。 $T_m/T = 1$ においては、それらは (PuO₂ を除いて) 液体系が有する拡散係数の上限値、 $D = 10^{-4}$ cm²/s に収束する。 Q/T_m の値は、Table 1 より一価イオンの方が二価イオンのそれより大きな値を示すことがわかる。

螢石型結晶である CaF₂、SrCl₂²⁶⁾²⁷⁾ および逆螢石型結晶の K₂S²⁷⁾ では、 $T/T_m \approx 0.8$ で Faraday 転移と呼ばれる 2 次転移を起こすことが知られている。この転移温度付近では、単純立方副格子上のイオンの不規則化に起因する λ 型の比熱異常を示す。CaF₂、SrF₂ および SrCl₂ 結晶についての電導度は、転移温度付近でアレニウス式から負のずれを示し、この温度を境としてイオン伝導度が異常を示すことが指摘されている²⁵⁾²⁶⁾²⁸⁾。BaF₂、CaF₂³⁾ および SrCl₂²⁴⁾ 中の陰イオンの自己拡散係数をそれらの結晶の転移温度まで外挿すると、 $D = 10^{-6}$ cm²/s の値を示す。螢石型結晶についての拡散あるいはイオン伝導の活性化エネルギー、 Q 、と転移温度、 T_c 、との比 Q/T_c を Table 2 に示す。これより、単純立方副格子が一価のイオンによって構成される螢石型結晶では、 $Q/T_c \approx 30$ cal/mol · K となることがわかる。この値を、逆螢石型 Li₂O に適用すると、 $T_c \approx T_m$ となり、Li₂O の転移温度は螢石型結晶のそれより相対的に高いことが予想される。

Li₂O 多結晶体を用いて測定されたイオン伝導度⁷⁾ から、Nernst-Einstein 式を用いて計算した拡散係数、 D_0 、と、Li₂O 中の両成分イオンの自己拡散係

Table 1 Activation energies of self-diffusion for constituent ions in fluorite-cubic and antiferrofluorite-cubic crystals.

Substance	Slow ion				Fast ion			
	Species	Ref.	Q (kcal/mol)	Q/T _m (cal/mol · K)	Species	Ref.	Q (kcal/mol)	Q/T _m (cal/mol · K)
Li ₂ O (a)	O ²⁻	This work	83.3	48.9	Li ⁺	5	58.2	34.2
Na ₂ S (a)					Na ⁺	22	38.2	26.5
BaF ₂					F ⁻	3	36.8	23.6
SrCl ₂					Cl ⁻	24	41.4	36.1
SrF ₂	Sr ²⁺	18	98.9	59.1				
CaF ₂	Ca ²⁺	13	86.5	51.3	F ⁻	3	46.5	27.6
CaF ₂	Ca ²⁺	14	95.5	56.6				
CaF ₂	Ca ²⁺	15	118.7	70.4				
UO ₂	U ⁴⁺	19	98.3	31.6	O ²⁻	21	59.3	19.0
UO ₂					O ²⁻	2	56.7	18.2
ThO ₂	Th ⁴⁺	20	149.3	40.8	O ²⁻	1	49.9	13.6
PuO ₂					O ²⁻	23	42.2	15.8

a ; antiferrofluorite

Table 2 Relation of activation energy and temperature (T_c) for fluorite-cubic halides.

Substance	Q (kcal/mol)	Method	Q/ T_c (cal/mol·K)	Ref.
CaF ₂	46.5	T	32.5	3
	49.9	E	34.3	30
	44.2	E	30.9	32
BaF ₂	36.8	T	29.9	3
	37.3	E	30.3	30
	35.0	E	28.5	31
SrF ₂	49.2	E	35.2	30
	41.7	E	29.8	32
SrCl ₂	41.4	T	41.4	24
	28.8	E	28.8	30
β -PbF ₂	23.7	E	33.6	29

T ; self-diffusion E ; electrical conduction

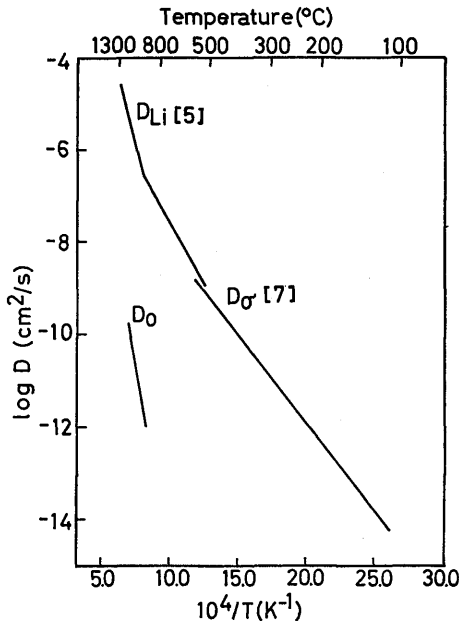


Fig. 8 Comparison of self-diffusion coefficients of lithium and oxygen ions with diffusion coefficient calculated from ionic conductivity for Li₂O.

数との比較を Fig. 8 に示す。これより、 D_σ は低温度領域における Li⁺ イオンの自己拡散係数に、その絶対値および活性化エネルギーとも近い値を示していることがわかる。この結果、測定されたイオン伝導度は、Li⁺ イオンの extrinsic な拡散に支配されたも

のであることがわかる。さらに高温側側に、Li⁺ イオンの intrinsic な拡散に起因する高いイオン伝導領域が存在することが予想される。

References

- 1) K. Ando, Y. Oishi and Y. Hidaka, J. Chem. Phys. 65 (1976) 2751.
- 2) J. Belle, J. Nucl. Mater. 30 (1969) 3.
- 3) Hj. Matzke, J. Mater. Sci. 5 (1970) 831.
- 4) A. D. Franklin, Proc. Brit. Ceram. Soc. 9 (1967) 15.
- 5) Y. Oishi, Y. Kamei, M. Akiyama and T. Yanagi, J. Nucl. Mater. 87 (1979) 341.
- 6) K. Ando, Y. Oishi and T. Yoneda, J. Nucl. Sci. Technol. 17 (1980) 269.
- 7) R. M. Biefeld and R. T. Johnson, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1.
- 8) M. Akiyama, K. Ando and Y. Oishi, J. Nucl. Sci. Technol. 17 (1980) 154.
- 9) I. Shindo, S. Kimura, K. Noda, T. Kurasawa and S. Nasu, J. Nucl. Mater. 79 (1979) 418.
- 10) J. Crank, The Mathematics of Diffusion (Clarendon, Oxford, England, 1975) p. 94.
- 11) S. Shirasaki, I. Shindo, H. Haneda, M. Ogawa and K. Manabe, Chem. Phys. Letters 50 (1977) 459.
- 12) N. Masaki, K. Doi, S. Nasu, T. Tanifugi and K. Uchida, J. Nucl. Mater. 84 (1979) 341.
- 13) Hj. Matzke and R. Lindner, Z. Naturforsch. A 19 (1964) 1178.

- 14) M. F. Berard, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 144.
 - 15) A. D. King and J. Moerman, *Phys. Status Solidi (a)* 22 (1974) 455.
 - 16) H. Matzke, *J. Physique* 34 (1973) 371.
 - 17) K. Ando, M. Akiyama and Y. Oishi, *J. Nucl. Mater.* in printing.
 - 18) M. Baker and A. Taylor, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 1003.
 - 19) D. K. Reimann and T. S. Lundy, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 511.
 - 20) A. D. King, *J. Nucl. Mater.* 38 (1971) 347.
 - 21) J. F. Marin and P. Contamin, *J. Nucl. Mater.* 30 (1969) 16.
 - 22) H. H. Möbius, H. Witzmann and R. Hartung, *Z. Chem. Phys.* 40 (1964) 227.
 - 23) R. L. Deaton and C. J. Wiedenheft, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 649.
 - 24) M. Beniere and M. Chemla, *J. Phys. Chem. Solids* 40 (1979) 729.
 - 25) J. Schoonman, *Solid State Ionics* 1 (1980) 121.
 - 26) C. E. Derrington, A. Lindner and M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* 15 (1975) 171.
 - 27) A. S. Dworkin and M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1277.
 - 28) M. O'Keeffe and B. G. Hyde, *Phil. Mag.* 33 (1976) 219.
 - 29) G. A. Samara, *J. phys. Chem. Solids* 40 (1979) 509.
 - 30) E. Barsis and A. Talyor, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 1154.
 - 31) D. R. Figueroa, A. V. Chadwick and J. H. Strange, *J. Phys. C* 11 (1978) 55.
 - 32) W. Bollman, P. Görlich, W. Hauk and H. Mothes, *Phys. Status Solidi (a)* 2 (1970) 157.
-