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 $\rm Li_2O$ were determined by means of the gas-solid isotope exchange and solid-phase analysis technique using ¹⁸O as the tracer. The lattice diffusion coefficient was estimated by utilizing the relationship between grain-size and particl-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 fluoritecubic crystals. The ionic conductivity for $\rm Li_2O$ was discussed in terms of the diffusivities of both constituent ions.

1. 緒 言

Li₂O は,逆螢石型立方晶構造を有し, Fig. 1 に示 すように O²⁻ 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 ThO₂¹⁰, UO₂²⁰, および CaF₂³⁰ 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⁴⁰, 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, Li₂O 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 Li₂O 中 の Li⁺ イオンの自己拡散係数⁵⁾ を、Ando らは O²⁻ イオンの自己拡散係数⁵⁾ 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, ^eLi, をトレーサーとし,切削法により,515°~1288°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.高温度領域における Li⁺ イオンの自己拡 散係数の温度依存性は,

$$D = 4.06 \times 10^3 \exp(-58.2 \times 10^3/RT)$$

$$cm^2/s, \qquad (1)$$

^{*} 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,

 $D=3.25\times10^{-3} \exp(-23.4\times10^{3}/RT)$

(2)cm²/s,

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.

O²⁻ イオンの自己拡散係数は、ホットプレス法で作 製した多結晶体を用いて、安定同位体、18O、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 180 濃度の減少量測定 から 求められた。). 測定 は,874°~1129℃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、 高温度領域は,

 $D = 58.4 \exp(-77.2 \times 10^3 / RT) \text{ cm}^2/\text{s},$ (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, O²⁻ 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 ¹⁸O 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.

Li₂O 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、Li₂O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、02-イオンの自己拡 散係数の再測定を行った. O²⁻ 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 結晶体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 180 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.

Li₂O 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"・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

1 拡散係数の測定法

出発原料である Li₂O 粉末* を, 真空中 900℃ で 2時間加熱後,炭化タングステン乳鉢中で粉砕した. 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℃ 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、 70~130 μm 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、18O,をトレーサー とする気相一固相同位体交換法によった。18O 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。に変換した. 質量分析計で CO2 中の 180/160 比を測定し、これか ら 180 拡散量を決定した.

雰囲気の O₂ と Li₂O 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).

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

ててで

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

r1+r2

* 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)、 $eerfc(z) = exp(z^2)$ 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.

$$S = \frac{3}{a} . \tag{5}$$

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_r , 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 grainboundary enhanced diffusion.

$$\frac{D_p}{R^2} = \frac{D_g}{r^2} = -\hat{z} \tag{6}$$

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 ¹⁸O 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.





この様に $D_p \geq D_g$ 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 ¹⁸O 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 Li₂O,

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¹¹¹. しかしこの方法を用いる に当って、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_b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 ¹⁸O 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 Li₂O 中の O²⁻ 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 O²⁻ 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 ¹⁸O 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.





本研究で得られた O²⁻ イオンの格子 拡散係数は, 920°~1130℃ の温度領域で,

$$D=1.52\times10^3 \exp(-83.3\times10^3/RT)$$

 cm^2/s , (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/mol⁵, 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.

多結晶体試料について、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℃ 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℃ では試料の重量増加を伴うこ とが認められた. この事実は、気相中の酸素が Li2O 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 Li₂O 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



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 $^{\circ}C^{3}$ 、 Li_2O のそ れが 1430 $^{\circ}C^{\circ}$ 、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 Li₂O 中の Li⁺ イオンおよび O²⁻ 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⁾.

$$Q(Li) = \Delta H_{m}(Li) + \frac{1}{2} \Delta H_{F}, \qquad (8)$$

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

ここで $4H_m(Li)$ および $4H_m(O)$ 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, $4H_F$, $4H_S$ 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 と, Li⁺ イオンの Frenkel 型欠陥の生成エネルギー は, (8) 式から $4H_F = 69.6$ kcal/mol となる. この 値を(9)式に代入すると、 $4H_s+4H_m(O)$ 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 Li_2O 中の O^{2-} イオンの $4H_m(O)$ に適用 すると, Li_2O 中の Schottky 型欠陥 の生成 エネルギー は, $4H_s \approx 120 \text{ kcal/mol}$ 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¹⁷⁰. 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 $10^{-8} \sim 19^{-9}$ 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、

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

で表わされ、その傾きは $Q/_m R$ 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_o は頻 度因子である. この Q/T_m の値を、螢石型およびは 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 ↓型の比熱異常を示す. CaF₂, SrF, および SrCl, 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、 $Q/T_c \approx 30 \text{ cal}/$ mol・K となることがわかる. この値を, 逆螢石型 Li_2O に適用すると、 $T_c \approx T_m$ となり、 Li_2O 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ⁿ から, Nernst-Einstein 式を用いて計算した拡散係 数, D_{s} , と, Li₂O 中の両成分イオンの自己拡散係

	Slow ion				Fast ion			
Substance	Species	s Ref.	Q (kcal/mol)	Q/Tm (cal/mol•K)	Species	Ref.	Q (kcal/mol)	Q/Tm (cal/mol•K)
Li_2O (a) Na ₂ S (a)	O2-	This wo	ork 83.3	48.9	Li+ Na+	5 22	58. 2 38. 2	34. 2 26. 5
BaF ₂ SrCl ₂ SrF-	Sr ²⁺	18	98, 9	59, 1	F- C1-	3 24	36.8 41.4	23. 6 36. 1
CaF_2 CaF_2 CaF_2 CaF_3	$\begin{bmatrix} Ca^{2+} \\ Ca^{2+} \\ Ca^{2+} \\ Ca^{2+} \end{bmatrix}$	13 14 15	86.5 95.5 118.7	51.3 56.6 70.4	F-	3	46.5	27.6
	U4+	19	98.3	31.6	O^{2-} O^{2-}	21 2	59.3 56.7	19.0 18.2
PuO_2	1 h ⁴⁺	20	149.3	40.8	O ² -	23	49.9	15.8

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

a; antifluorite

Substance	Q (kcal/mol)	Method	Q/Tc (cal/mol • K)	Ref.
CaF ₂	46.5 49.9 44.2	T E E	32. 5 34. 3 30. 9	3 30 32
BaF2	36. 8 37. 3 35. 0	T E E E	29. 9 30. 3 28. 5	3 30 31
SrF ₂	49. 2 41. 7	E E	35. 2 29. 8	30 32
SrCl ₂	41. 4 28. 8	T E	41. 4 28. 8	24 30
β-PbF ₂	23. 7	E	33. 6	29

Table 2 Relation of activation energy and temperature (Tc) forfluorite-cubic halides.

T; self-diffusion E; electrical conduction



Fig. 8 Comparison of self-diffusion coefficients of lithium and oxygen ions with diffusion coefficient calculated from ionic coductivity 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. さらに高温度側に, 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.
- 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.
- K. Ando, Y. Oishi and T. Yoneda, J. Nucl. Sci. Technol. 17 (1980) 269.
- R. M. Biefeld and R. T. Johnson, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1.
- M. Akiyama, K. Ando and Y. Oishi, J. Nucl. Sci. Technol. 17 (1980) 154.
- I. Shindo, S. Kimura, K. Noda, T. Kurasawa and S. Nasu, J. Nucl. Mater. 79 (1979) 418.
- J. Crank, The Mathematics of Diffusion (Clarendon, Oxford, England, 1975) p. 94.
- 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.
- A. D. King and J. Moerman, Phys. Status Solidi (a) 22 (1974) 455.
- 16) Hj. Matzke, J. Physique 34 (1973) 371.
- 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.
- A. D. King, J. Nucl. Mater. 38 (1971) 347.
- 21) J. F. Marin and P. Contamin, J. Nucl. Mater. 30 (1969) 16.
- 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.

- 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.
- 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.