

電気化学的方法による α パラジウム中の水素の拡散係数の測定における境界条件

羽 木 秀 樹*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 8 (1989), pp. 753-758

Boundary Conditions in Electrochemical Measurements of Diffusion Coefficients of Hydrogen in α -Palladium

Hideki Hagi*

The boundary conditions in electrochemical hydrogen permeation through α -palladium have been discussed, and then the diffusion coefficients of hydrogen between 278 K and 333 K have been determined. In the permeation experiment, the changes in electrode potential and current density at the cathodic surface have been found to correspond to those in dissolved hydrogen concentration and hydrogen entry flux at the cathodic surface, respectively. The temperature dependence of the diffusion coefficients of hydrogen free from trapping effect and surface effect in annealed α -palladium specimens is given by D_H (m^2/s) = $2.40 \times 10^{-7} \exp(-21.6(kJ/mol)/RT)$.

(Received April 12, 1989)

Keywords: hydrogen, diffusion coefficient, temperature dependence, palladium, electrochemical permeation method, boundary condition

I. 緒 言

α パラジウム中の水素の拡散係数の値はこれまでに多くの研究者によって報告されており、それらの測定値は広い温度範囲においてはほぼ1つのアレニウス式で表わされる⁽¹⁾。しかし室温付近での測定値に注目すると、それらの測定値は比較的大きくばらついており、それらの測定方法の多くは電気化学的透過法である⁽¹⁾。電気化学的透過法による測定値⁽²⁾⁻⁽¹⁵⁾のばらつきの原因として、(1)表面効果⁽²⁾⁽⁸⁾、(2)格子欠陥によるトラップ効果⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾、(3)水素透過曲線の解析法すなわち理論と実験での境界条件の不一致⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾が従来報告されているが、その詳細は明らかでないように思われる。

そこで本研究では、パラジウム試料での電気化学的水素透過実験におけるその境界条件を詳細に調べるとともに、パラジウム中の水素の拡散係数を測定した。

II. 試料および実験方法

1. 試 料

試料は市販の純パラジウム(純度99.98 mass%)である。

* 九州大学工学部鉄鋼冶金学科, 現在: 福井工業大学機械工学科(Department of Iron and Steel Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka. Present address: Department of Mechanical Engineering, Fukui Institute of Technology, Fukui)

パラジウム中の水素の拡散係数を測定した従来の報告⁽¹¹⁾によれば、冷間加工によってその値は小さくなる。そこで本研究では、冷間圧延によって適当な厚さにした後、1173 K で 10.8 ks 真空焼鈍した。試料の厚さは 0.085 ~ 0.262 mm である。

2. 水素透過実験

試料の片側表面(水素導入側表面と呼ぶ)から水素を導入し、試料中を透過して他方の表面(水素放出側表面)から放出される水素量の時間変化を、次の5種類の電気化学的透過法によって測定した。なお本論文では、水素放出側表面で測定される単位時間当りの透過水素量を“水素の透過速度”、水素の透過速度の時間変化を“水素の透過曲線”とそれぞれ呼ぶことにする。

(1) 電位ステップ水素導入法⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾: 水素導入側表面の電極電位を、平衡電位よりも十分に貴な電位(0 V vs. Ag-AgCl⁺)から卑な電位にステップ的に変化させて、水素放出側表面での水素透過速度を測定する。

(2) 電位ステップ水素放出法: 水素透過速度が定常になった後、水素導入側表面の電位を平衡電位よりも十分に貴な電位(0 V)にして、水素放出側表面での水素透過速度を測定する。

† 本実験での電極電位はすべて銀-塩化銀電極基準である。

(3) 電流ステップ水素導入法⁽²⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁶⁾: 水素導入側表面のカソード電流密度をステップ的に変化させて、水素放出側表面での水素透過速度を測定する。

(4) 周期的電位変動法⁽¹⁷⁾: 水素導入側試料表面の電位を周期的に変動させて、水素放出側表面での水素透過速度の応答を調べる。

(5) 周期的電流変動法⁽¹⁷⁾: 水素導入側試料表面のカソード電流密度を周期的に変動させて、水素放出側表面での水素透過速度の応答を調べる。

なお水素放出側試料表面の電極電位は、常に水素が遅滞なくイオン化する値(0 V)に保持した。

電解液には、0.2 kmol/m³ NaOH 水溶液を用いた。

境界条件を検討するための測定温度は、特に記述しない限り 298 K であり、水素の拡散係数の決定は 278~333 K の温度範囲で行なった。

3. 透過曲線の解析法

電気化学的水素透過実験における境界条件の検討と、水素の透過曲線からその拡散係数 D_H を求めるために、水素の拡散方程式は Fick の方程式で与えられることを仮定し、いくつかの境界条件(BC)と初期条件(IC)での水素透過速度の時間変化に関する理論式を導出して、実験結果と比較検討した。ここで、試料の板厚を L 、水素放出側試料表面からの距離を x 、水素導入時間を t とし、試料中の水素濃度の分布関数を $C(x, t)$ とする。

(i) 水素導入と同時に試料表面の“水素濃度”が、一定値(C_0)になる場合:

$$\begin{aligned} \text{IC}; C(x, 0) &= 0 \\ \text{BC}; C(L, t) &= C_0 \\ C(0, t) &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

この場合の水素透過速度 $J(t)$ は次式で与えられる⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。

$$J(t) = \frac{D_H C_0}{L} \left(\frac{2}{(\pi\tau)^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right) \right) \quad (2)$$

ここで、

$$\tau = D_H t / L^2 \quad (3)$$

である。

(ii) 水素導入と同時に試料表面での単位時間当りの水素の侵入流量(“水素の侵入速度”と呼ぶことにする)が、一定値(J_0/D_H)になる場合:

$$\begin{aligned} \text{IC}; C(x, 0) &= 0 \\ \text{BC}; -(\partial C(x, t) / \partial x)_{x=L} &= J_0 / D_H \\ C(0, t) &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

この場合の $J(t)$ は次式で与えられる⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

$$J(t) = J_0 \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{4}\right) \right) \quad (5)$$

(iii) 水素透過速度が定常値($C_0 x/L$)になった後、水素導入側表面の“水素濃度”を 0 にまで急変させた場合:

$$\begin{aligned} \text{IC}; C(x, 0) &= C_0 x / L \\ \text{BC}; C(L, t) &= 0 \\ C(0, t) &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

この場合の $J(t)$ の減少は次式で与えられる⁽¹⁷⁾。

$$J(t) = -\frac{D_H C_0}{L} \left(1 - \frac{2}{(\pi\tau)^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right) \right) \quad (7)$$

(iv) 水素透過速度が定常値($D_H C_0/L$)になった後、水素導入側表面の“水素濃度”を、振幅 $2C_0^*$ 、周波数 f で C_0 を中心にして周期的に変動させた場合:

$$\begin{aligned} \text{IC}; C(x, 0) &= C_0 x / L \\ \text{BC}; C(L, t) &= C_0^* \sin(2\pi ft) + C_0 \\ C(0, t) &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

この場合の水素導入側試料表面の水素濃度に対する水素透過速度の変動の位相差 ϕ_1 は、次式で与えられる⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾。

$$\phi_1 = \tan^{-1} \left(\frac{\tan \alpha - \tanh \alpha}{\tan \alpha + \tanh \alpha} \right) \quad (9)$$

ここで、

$$\alpha = L(\pi f / D_H)^{1/2} \quad (10)$$

である。

(v) 水素透過速度が定常値(J_0/D_H)になった後、水素導入側表面での“水素侵入速度”を、振幅 $2J_0^*$ 、周波数 f で J_0/D_H を中心にして周期的に変動させた場合:

$$\begin{aligned} \text{IC}; C(x, 0) &= C_0 x / L \\ \text{BC}; -(\partial C(x, t) / \partial x)_{x=L} &= J_0^* \sin(2\pi ft) + J_0 / D_H \\ C(0, t) &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

この場合の水素導入側試料表面の水素侵入速度に対する水素透過速度の変動の位相差 ϕ_2 は、次式で与えられる⁽¹⁷⁾。

$$\phi_2 = \tan^{-1}(\tan \alpha \cdot \tanh \alpha) \quad (12)$$

4. 水素吸収量の測定

試料を適当な電位でカソード分極した後、その電位を水素がイオン化する貴な電位(0 V)にまで急変させると、試料中の水素は試料表面から放出されることになり、その放出速度が水素原子のイオン化電流(アノード電流)として測定できる。そこでそのアノード電流を時間積分することにより、試料中の水素量(水素吸収量)を求めた。

III. 実験結果および考察

1. 水素導入側試料表面でのカソード分極曲線と定常透過速度、水素吸収量との関係

水素導入側試料表面の電位(E)を適当な値(保持電位と呼ぶ)に保持し、水素の透過速度が定常(その値を $J(\infty)$ とする)になった後のカソード電流密度(I_c)と、水素吸収量(C_H)を測定した。水素吸収量の測定の際には、試料の両側表面から水素が放出されるので、それらの放出水素量の和を水素吸収量とした。Fig. 1 に示すように、 $E = -1.10 \sim -0.85$ V では、 I_c と $J(\infty)$ がほぼ同じである。また

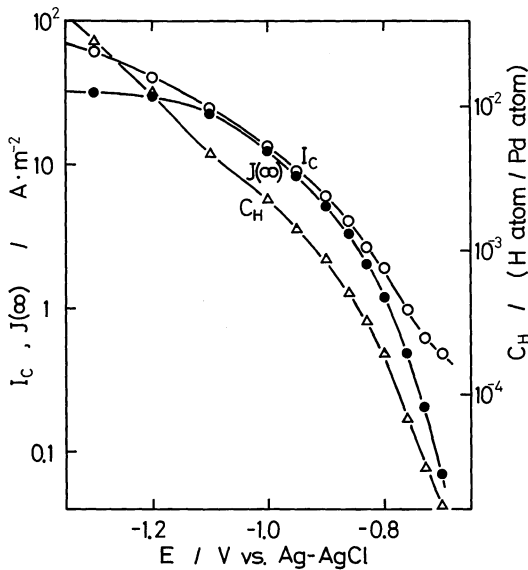


Fig. 1 Dependence of cathodic current density I_c , steady state permeation rate of hydrogen $J(\infty)$, and average concentration of hydrogen dissolved in palladium C_H on electrode potential E . The thickness of the specimen (L) was 0.185 mm.

$E = -1.1$ V よりも貴な電位では、 $J(\infty)$ と C_H の曲線の形はほぼ同じである。

本実験で用いた電解液は大気開放であるので、 I_c が小さな貴な電位では、水素の発生反応の他に溶存酸素の還元反応も起こる。このことを考慮すると、 $E = -1.1 \sim -0.7$ V ではカソード分極によって試料表面で放電した水素のほとんどが試料中に侵入し、透過する。

一方、この実験で測定された C_H は試料中の水素量の平均値であるので、水素導入側試料表面直下の水素濃度はその2倍になる。その値を従来報告されているパラジウム-水素系の状態図⁽²⁰⁾と比較すると、 $E > -1.1$ V ($I_c < 30$ A/m²) では α 相(固溶体、水素濃度 < 0.02 (H atom/Pd atom)) 単相であり、それよりも卑な E では部分的に β 相(水素化物、水素濃度 > 0.6 (H atom/Pd atom)) が形成されると思われる。そこで、この実験結果に基づいて E あるいは I_c を適当に選択し、 α 相単相での水素透過実験を行なうことにした。

2. 電位ステップ水素導入法と電流ステップ水素導入法による境界条件の検討

電気化学的透過法による α パラジウム中の水素透過実験を行なった従来の報告によれば、水素導入側試料表面のカソード電流密度のステップ的な変化によって、その試料表面直下の“水素濃度”がステップ的に変化すると報告しているもの⁽¹¹⁾⁽¹²⁾と、試料表面からその内部への“水素の侵入速度”がステップ的に変化すると報告しているもの⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾とがある。すなわち電流ステップ水素導入法によ

る水素透過実験での境界条件が、式(1)と式(4)のどちらであるかについて2つの異なる報告がある。そこで、本研究ではこのことについていくつかの実験から検討した。

電位ステップ水素導入法と電流ステップ水素導入法によって水素透過実験を行ない、水素の透過曲線を理論透過曲線(式(2)と(5))を用いて解析した(Fig. 2)。 α 相単相での水素透過実験を行なうために電位ステップ水素導入法では、 E を 0 V から -0.8 V に、電流ステップ水素導入法では、 I_c を 0 から 2 A/m² にそれぞれ変化させた。解析法の詳細は別報⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾に記述してあるので、本論文ではそれについては述べないが、実測透過曲線と理論透過曲線との比較から得られる τ と t の関係(式(3)参照)から、境界条件が議論できる。すなわち、その関係において原点を通る直線となる方の理論式の境界条件が、実験的に満足されている可能性が大きい。このことから判断すると、Fig. 2 に示したように、電位ステップ水素導入法では式(1)の境界条件(水素濃度のステップ的变化)に、電流ステップ水素導

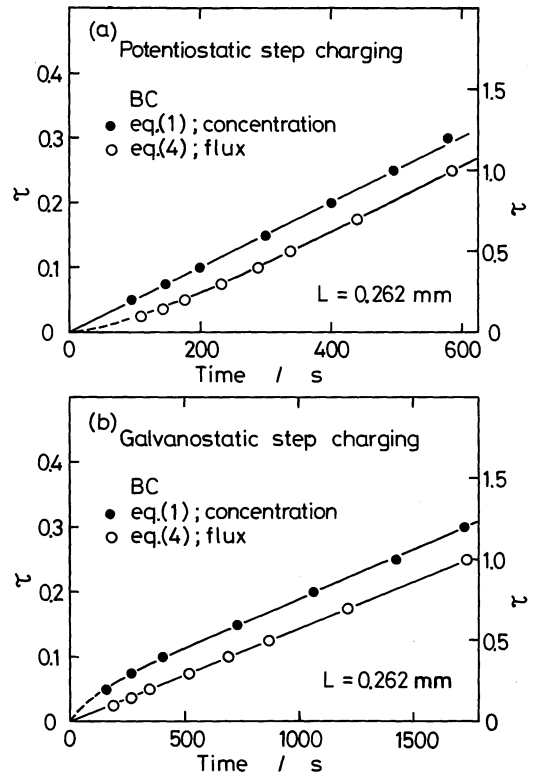


Fig. 2 The relations between τ and t obtained by the potentiostatic step charging method (a) and the galvanostatic step charging method (b), in which E was changed from 0 V (vs. Ag-AgCl) to -0.8 V, and I_c was changed from 0 to 2 A/m², respectively. The permeation curves measured in these methods were analyzed under the different boundary conditions (BC). The values of τ on the left and right vertical axes correspond to those calculated from eq.(1) and eq.(4), respectively.

入法では式(4)の境界条件(水素侵入速度のステップ的变化)になっていると思われる。

3. 電位ステップ水素放出法による境界条件の検討

水素導入側試料表面の電位を -0.8 V から 0 V までステップ的に変化させて、電位ステップ水素放出法による水素の透過曲線を測定した。

前述の結果から電極電位の変動に対しては、試料表面直下の水素濃度が追従する可能性が大きいので、その境界条件(式(6))で得られる理論曲線(式(7))に基づいて、電位ステップ水素放出法での実測透過曲線を解析した(Fig. 3)。 τ と t の間には原点を通る直線関係が成り立ち、実験での境界条件が式(6)で表現できることがわかる。

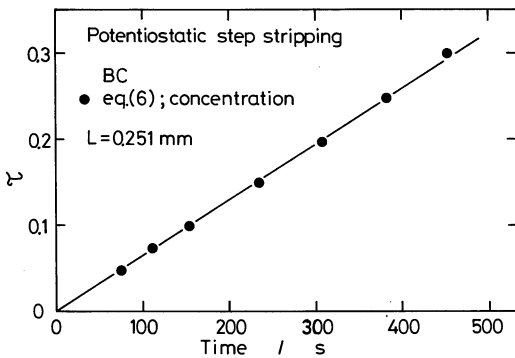


Fig. 3 The relation between τ and t obtained by the potentiostatic step stripping method, in which E was changed from -0.8 V to 0 V . The permeation curve measured in this method was analyzed under the boundary condition (BC) given by eq. (6).

4. 周期的電位変動法と周期的電流変動法による境界条件の検討

前述の境界条件について、周期的電位変動法と周期的電流変動法による水素透過実験から検討する：周期的電位変動法では、 -0.8 V を中心として振幅 0.08 V_{p-p} で電位を変動させた。周期的電流変動法では、 0.7 A/m^2 の直流電流に $2.5 \times 10^{-3}\text{ A}_{p-p}/\text{m}^2$ の交流電流を重畳した。これらの実験に対する解析法の詳細は参考文献(17),(19)を参照されたい。

水素導入側試料表面の電位 E あるいはカソード電流密度 I_c に対する水素透過速度 $J(t)$ の変動の位相差の周波数 f 依存性を、式(9)と式(12)で解析して得られる α^2 と f の関係(Fig. 4)において、原点を通る直線となる方の理論式の境界条件が実験的に満足されている可能性が大きい。このことから、周期的電位変動法では式(8)の境界条件(電位の変動に対して水素濃度が追従)に、周期的電流変動法では式(11)の境界条件(カソード電流の変動に対して水素の侵入速度が追従)になっている可能性が大きい。

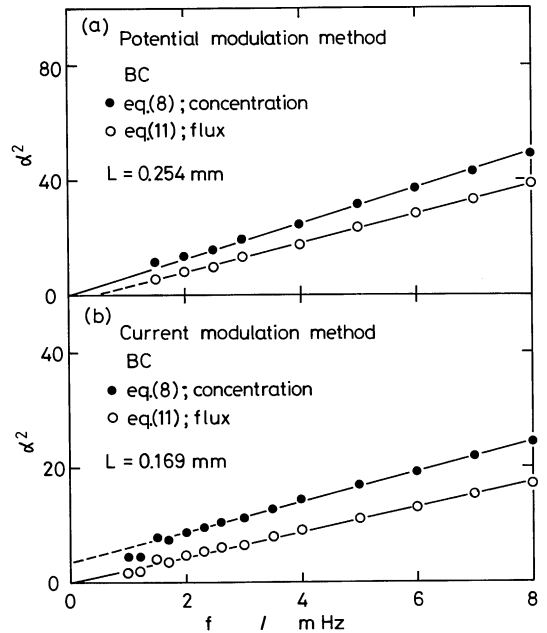


Fig. 4 The relation between α^2 and f obtained by the periodic potential modulation method (a) and periodic current modulation method (b). In the potential modulation method, the alternating potential of 0.08 V_{p-p} was superimposed on the potential of -0.8 V . In the current modulation method, the alternating current of $2.5 \times 10^{-3}\text{ A}_{p-p}/\text{m}^2$ was superimposed on the direct current of $0.70\text{ A}/\text{m}^2$. The phase difference between E or I_c and the hydrogen permeation current $J(t)$ was analyzed under the different boundary conditions (BC).

電位ステップ水素導入法、電流ステップ水素導入法、電位ステップ水素放出法、周期的電位変動法、周期的電流変動法の5種類の方法で得られた実験結果は、水素導入側表面の電位の変動に対しては水素濃度が追従し、カソード電流の変動に対しては水素の侵入速度が追従していることを示唆する。

5. 水素の定常透過速度と水素吸収量からの水素の拡散係数の算出

定常水素透過速度 $J(\infty)$ と水素吸収量 C_H (試料中の平均水素濃度)との間には、次の関係が成り立つ(式(2)参照)。

$$J(\infty) = 2D_H C_H / L \quad (13)$$

この式を用いて、Fig. 1に示した $J(\infty)$ と C_H の実測値から D_H を算出した(Fig. 5)。

この方法による D_H の算出は、前述のような水素透過の過渡状態の境界条件の影響を受けない特徴がある。しかし、この方法で求められる D_H の測定値(Fig. 5)は比較的大きくばらつき、その値の信頼性は他の方法に比べて低い。

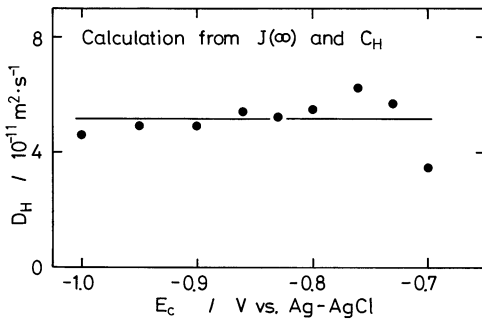


Fig. 5 The values of D_H calculated from $J(\infty)$ and C_H at various electrode potentials E_c by using eq. (13).

6. 境界条件に関する従来の報告の検討と本実験結果との比較

α パラジウム中の電気化学的水素透過における境界条件を検討した報告は、従来いくつか報告されている⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾。坂本ら⁽¹¹⁾⁽¹²⁾は、電流ステップ水素導入法での実測水素透過曲線を式(2)と式(5)の理論透過曲線と比較し、本実験と異なる結果、すなわちその透過曲線は式(1)の境界条件(水素濃度一定)の理論式(式(2))に合致することを報告している。一方 Boes と Züchner⁽⁸⁾ と Bucur⁽¹⁴⁾は、本実験と同じ結果を報告している。

そこで、坂本らの実験結果⁽¹¹⁾⁽¹²⁾について検討する。計算式の記述は省略するが、もしも式(1)の境界条件(水素濃度一定)が実験的に満足されているとすると、試料中への水素侵入速度はカソード分極直後に最大となり、時間とともに減少して定常値 $J(\infty)$ になる。Fig. 1 に示したように、 $J(\infty)$ と I_c はオーダー的に同じである[†]ので、仮にその境界条件が満足されているとすれば、カソード分極直後の水素侵入速度は I_c よりも大きくなることが要求される。しかし試料表面での水素発生量以上の水素が試料中に侵入することはないので、水素侵入速度と水素透過速度 $J(t)$ は I_c よりも小さくなくてはならない^{††}。これらは明らかに矛盾しており、前述の仮定が実験的に満足されていないことがわかる。つまり、本実験のようなパラジウム中の電気化学的水素透過においては、仮に電流ステップ水素導入法での実測水素透過曲線が式(1)の境界条件(水素濃度一定)の理論式(式(2))と形式的に合致したとしても、それは偶然であり、その理論式での解析はできないことを意味する。このことは、坂本らの結果⁽¹¹⁾⁽¹²⁾の再検討を示唆する。

† 坂本らの報告⁽¹¹⁾⁽¹²⁾においても、この実験結果と同様の結果が得られている(例えば文献(11)の Fig. 5)。

†† このことは自然浸漬電位近傍のアノード反応が関与する電位領域では成り立たない。しかし Fig. 1 の電位(保持電位)領域では、ほぼ水素発生反応のみが起っており、アノードは無視できる。

7. 水素の拡散係数の温度依存性

本研究においていくつかの実験方法で得られた 298 K における水素の拡散係数 D_H を Table 1 に示す。これらの測定値はほぼ一致し、

$$D_H = (3 \sim 5) \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (298 \text{ K}) \quad (14)$$

であることがわかる。

板厚の異なる試料について、いくつかの実験方法で測定した D_H のアレニウス・プロットを、Fig. 6 に示す。 D_H の測定値はわずかにばらつくが、そのばらつきの原因は実験誤差にあると思われ、試料板厚による D_H の相違はないように思われる。すなわち、本研究の D_H の測定では表面効果の影響⁽²⁾⁽⁸⁾は無視できるものと考えられる。

この D_H のアレニウス・プロットから、水素拡散に対する活性化エネルギー Q と前指数項 D_0 として、次式が得られる。

Table 1 The values of D_H at 298 K obtained from various experimental methods in the present work.

Method	Result	$D_H(\text{m}^2/\text{s})$
potentiostatic step charging	Fig. 2(a)	3.5×10^{-11}
galvanostatic step charging	Fig. 2(b)	4.0×10^{-11}
potentiostatic step stripping	Fig. 3	4.0×10^{-11}
potential modulation	Fig. 4(a)	3.3×10^{-11}
current modulation	Fig. 4(b)	4.1×10^{-11}
steady state permeation rate and average concentration	Fig. 5	5×10^{-11}

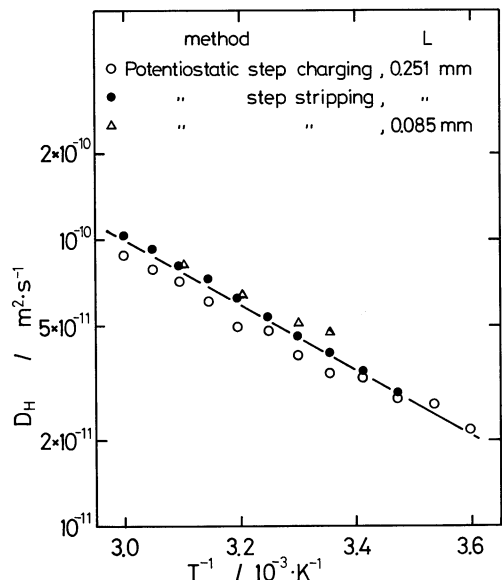


Fig. 6 Arrhenius plots of D_H in α -palladium obtained from various experimental methods.

Table 2 The values of the activation energy Q and the pre-exponential factor D_0 for hydrogen diffusion obtained in the present work and reported in the literature.

Q (kJ/mol)	D_0 (m ² /s)	Temp.(K)	Method	Source	Ref.
22.2	2.90×10^{-7}	—	literature data	Vökl & Alefeld	(1)
21.8	2.48×10^{-7}	278-323	electrochemical	Bucur	(14)
21.7	2.83×10^{-7}	742-1219	permeation	Katsuta <i>et al.</i>	(21)
21.6	2.40×10^{-7}	278-333	electrochemical	Hagi	present work

$$Q = 21.6 \pm 1.4 \text{ kJ/mol} \quad (15)$$

$$D_0 = (2.40 \pm 0.26) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \quad (16)$$

本実験のこれらの測定値を、 D_H の測定方法が妥当と思われる従来の測定値と比較する(Table 2)と、本実験の結果と従来の結果とは良く一致していることがわかる。Table 2に示したVöklとAlefeld⁽¹⁾とKatsura⁽²¹⁾のデータは高温での測定値から得られたものであり、格子欠陥のトラップ効果の影響⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾は無視できるであろう。それらと本実験でのデータとがほぼ一致することから、本実験の測定値も格子欠陥のトラップ効果の影響をほとんど受けていないものと思われる。

IV. 結 論

電気化学的透過法による α パラジウム中の水素透過における境界条件を検討するとともに、水素の拡散係数を測定して、次の結論を得た。

(1) 水素透過実験において水素導入側表面の電位の変動に対しては水素濃度が、カソード電流の変動に対しては水素侵入速度(流量)がそれぞれ追従する。

(2) 電気化学的水素透過実験においては、パラジウム表面で放電した水素イオンのかなりの量が試料内部に侵入、透過する。

(3) 格子欠陥のトラップ効果と表面効果の影響を受けていない α 相中の水素の拡散係数の温度依存性は、次式で表わされる：

$$D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 2.40 \times 10^{-7} \exp(-21.6(\text{kJ/mol})/RT)$$

最後に実験に協力された九州大学大学院生 宮腰寿拓氏、来間清志氏(現在：NKK)、実験の機会を与えて頂いた九州大学工学部 林 安徳教授に謝意を表する。

文 献

- (1) J. Vökl and G. Alefeld: *Diffusion in Solids*, Ed. by A. S. Nowick and J. J. Burton, Academic Press, N. Y., (1975), p. 231.
- (2) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski: *Proc. Roy. Soc. London*, **270A**(1962), 90.
- (3) J. W. Simons and T. B. Flanagan: *J. Phys. Chem.*, **69**(1965), 3581.
- (4) G. L. Holleck and E. Wicke: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **56**(1967), 155.
- (5) J. O'M. Bockris, M. A. Genshaw and M. Fullenwider: *Electrochim. Acta*, **15**(1970), 47.
- (6) H. Züchner: *Z. Naturforsch.*, **25a**(1970), 1490.
- (7) V. Breger and E. Gileadi: *Electrochim. Acta*, **16**(1971), 177.
- (8) N. Boes and H. Züchner: *J. Less-Common Metals*, **49**(1976), 223.
- (9) 長谷川英雄, 中島耕一: *日本金属学会誌*, **41**(1977), 813.
- (10) R. Kirchheim: *Acta Met.*, **29**(1981), 835.
- (11) 坂本芳一, 田原成年: *日本金属学会誌*, **45**(1981), 1048.
- (12) 坂本芳一, 川内光則, 平田 進: *日本金属学会誌*, **46**(1982), 530.
- (13) H. Züchner and H. G. Schöneich: *J. Less-Common Metals*, **101**(1984), 363.
- (14) R. V. Bucur: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **146**(1985), S. 217.
- (15) R. V. Bucur: *J. Materials Sci.*, **22**(1987), 3402.
- (16) 羽木秀樹, 林 安徳, 大谷南海男: *日本金属学会誌*, **42**(1978), 801; *Trans. JIM*, **20**(1979), 349.
- (17) 岡田道哉, 林 安徳: *日本金属学会誌*, **50**(1986), 201.
- (18) J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1955), p. 42.
- (19) 林 安徳, 永野 貢, 大谷南海男: *日本金属学会誌*, **44**(1980), 48.
- (20) T. B. Flanagan and F. A. Lewis: *Trans. Faraday Soc.*, **55**(1959), 1400.
- (21) H. Katsuta, R. J. Farraro and R. B. McLellan: *Acta Met.*, **27**(1979), 1111.