日本金属学会誌 第 49 巻 第 5 号 (1985) 327-331

鉄中の水素と重水素の拡散における転位のトラップ効果

羽 木 秀 樹* 林 安 徳*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 5 (1985), pp. 327-331

Dislocation Trapping in Hydrogen and Deuterium Diffusion in Iron

Hideki Hagi* and Yasunori Hayashi*

The diffusion of hydrogen and deuterium in commercially pure iron specimens variously deformed and annealed has been investigated between 283 K and 318 K by an electrochemical permeation method. The temperature dependence of the diffusion coefficients of hydrogen (D_H) and deuterium (D_D) is discussed on the basis of the trapping theory. The ratio D_H/D_D is temperature dependent, but the dependence of the ratio upon dislocation density is not found. This indicates that the trap density and binding energy are, within experimental error, the same for hydrogen and deuterium, and the activation energy of diffusion in normal lattice sites is mass dependent. The binding energies with trapping sites (dislocations) for both hydrogen and deuterium in iron are about 27 kJ/mol.

(Received December 10, 1984)

Keywords: hydrogen, deuterium, diffusion coefficient, isotope effect, trapping effect, lattice defect, dislocation, electrochemical permeation method, iron, temperature dependence

I. 緒 言

鉄中の水素の拡散係数に関する多くの報告によると、500 K 以下の低温、とくに室温付近における拡散係数の測定値は、研究者によって著しく異なっており、高温から外挿される値よりも小さなものが多い⁽¹⁾。この低温における異常性は、転位、結晶粒界、ボイド、不純物原子などの格子欠陥による水素のトラップ効果に基づくものと考えられている⁽¹⁾。また冷間加工によって鉄中の水素の拡散係数は極めて小さくなるが、この拡散係数の減少の原因は転位密度の増加にあることが明らかにされている⁽²⁾⁽³⁾。

一方、鉄中の水素と重水素の部分モル体積は等しいことを前報⁽⁴⁾⁽⁵⁾で示した。つまり水素と重水素に対する転位のトラップ効果が、転位の持つひずみ場に起因するものであれば、転位との相互作用エネルギーは、水素と重水素とで同じであることが予想される。

冷間加工された鉄試料で認められる水素拡散に対するトラップ効果、すなわち転位のトラップ効果における水素と重水素との相違(同位元素効果)に着目した研究は、Johnson と Lin⁽⁶⁾と永野ら⁽⁷⁾によって行われており、Johnson と Lin は同位元素効果がないと報告し、永野らは同位元素効果が認められると、相反する結果を報告している。

そこで本研究では、冷間加工した鉄中の水素と重水素の拡散における転位のトラップ効果の詳細を明らかにするた

めに、水素と重水素とで転位との相互作用エネルギーが同じであるのか、それとも異なるのかについて調べた。転位密度を変化させた純鉄中の水素と重水素の拡散係数を電気化学的透過法で測定するとともに、これまでに報告されているトラップ理論⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾を基礎として、拡散係数の温度依存性を考察し、転位との相互作用エネルギーに関する水素と重水素との相違を検討した。

II. 実 験 方 法

1. 試 料

試料は工業用純鉄でその化学成分を Table 1 に示す。試料表面をエメリー研磨、化学研磨後、冷間加工度と熱処理温度を変化させて転位密度の異なる試料を作成した。(1) 1173 K-10.8 ks 真空焼鈍(1173 K 焼鈍材)、(2) 1173 K-10.8 ks 真空焼鈍→9% 冷間圧延(冷間加工材)、(3) 1173 K-10.8 ks 真空焼鈍→9% 冷間圧延→673 K-10.8 ks 真空焼鈍(673 K 焼鈍材)、(4) 1173 K-10.8 ks 真空焼鈍→9% 冷間圧延→773 K-10.8 ks 真空焼鈍(773 K 焼鈍材)の4種

Table 1 Chemical composition (wt%) of test specimens.

C	Si	Mn	P	S	N	O
0.003	0.005	0.09	0.0070	0.0022	0.0040	0.0010

* 九州大学工学部鉄鋼冶金学科(Department of Iron and Steel Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

類の鉄試料である。これらの処理後試料のアノード側表面にパラジウムメッキを施した。試料の厚さは 0.2~1.1 mm であり、水素(重水素)透過部分の大きさは、直径 11 mm の円形とした。1173 K 焼鈍材の平均結晶粒径は 35 μm であった。

2. 透過曲線の測定

水素(重水素)の透過曲線、すなわち水素(重水素)の透過速度の電解時間依存性は、通常電気化学的方法⁽¹¹⁾⁽¹²⁾によって求めた。試料のカソード側表面のカソード電流密度を一定にして、電極反応によって表面に発生させた水素または重水素を試料内部に導入した。試料中を透過してアノード側表面に達した水素(重水素)原子を遅滞なくイオン化する電位 (0 V vs. Ag-AgCl) にアノード側表面を保持した。

水素の透過実験用のカソード電解液には、0.5 kmol/m³ H₂SO₄+H₂O 溶液を、重水素の透過実験用には、0.25 kmol/m³ D₂SO₄+D₂O 溶液を用いた。アノード電解液には、水素、重水素の透過実験ともに 0.2 kmol/m³ NaOH+H₂O 溶液を用いた。

3. 透過曲線の解析法

水素の拡散係数 D_H と重水素の拡散係数 D_D とを求める際の透過曲線の解析法は同じであるので、水素の透過曲線の解析法についてのみ述べる。

実測される水素の透過曲線から拡散係数を求めるに当っては、カソード側試料表面の固溶水素濃度が時間とともに変化するを考慮した。その解析法は前報⁽¹¹⁾⁽¹²⁾に示したが、概略は次のとおりである。

拡散が Fick の法則に従い、カソード側表面の固溶水素濃度が電解時間 t の関数 $C_0(t)$ で表わされ、アノード側表面の固溶水素濃度は常に零に保たれる場合には、水素の透過速度 $J(t)$ は次式で表わされる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

$$J(t) = -\frac{2\pi^2 D_H^2}{L^3} \int_0^t C_0(u) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n n^2 \times \exp\left\{-\frac{D_H n^2 \pi^2 (t-u)}{L^2}\right\} du \quad (1)$$

ここで L は試料の板厚である。

例えば $C_0(t)$ がカソード分極によって指数関数的に一定値に達する場合や、カソード分極直後に無限大に近い速度で増加した後、時間の経過とともに減少する場合には、次のようにして D_H を求めることができる。

カソード側表面の固溶水素濃度が分極と同時に零から一定値 $C_s(=C_0(\infty))$ となり、アノード側表面の固溶水素濃度は常に零に保たれる場合には式(2)が得られる。

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

$C_0(t)$ が前述のように変化する場合には、式(1)と式(2)から計算される透過曲線の初期の部分の形はほぼ同じにな

る⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。このことを利用し、式(2)を用いて透過曲線を解析する。

式(2)において、 $\tau = D_H t / L^2$, $t = \infty$ における透過速度を $J(\infty)$ とおくと、 τ によって $J(t)/J(\infty)$ の値は一義的に与えられる。この $J(t)/J(\infty)$ と規格化時間 τ との関係を用いて、実測透過曲線、 $i_a(t)$ 、を整理する。すなわち実測透過曲線は定常透過速度 $i_a(\infty)$ あるいは透過速度の極大値 i_a^* を持つので、これらの値でまず $i_a(t)$ を規格化して、 $i_a(t)/i_a(\infty)$ と t 、あるいは $i_a(t)/i_a^*$ と t の関係を求める。この実測透過曲線 $i_a(t)/i_a(\infty)$ vs. t あるいは $i_a(t)/i_a^*$ vs. t と、理論透過曲線 $J(t)/J(\infty)$ vs. τ とを比較して、 $i_a(t)/i_a(\infty)$ あるいは $i_a(t)/i_a^*$ が $J(t)/J(\infty)$ に等しくなるように置いた時の τ と実測される t との関係を求める。この τ と t の関係を示す曲線における原点での接線の傾きは、 $C_0(t)$ がカソード分極直後に急増する場合には、その関数形にかかわらず D_H/L^2 であるので、その傾きから拡散係数 D_H を得る。

前述のように、重水素の透過曲線の解析も同じ方法で行なった。

III. 実験結果

1. 透過曲線の解析方法の検討

電気化学的透過法によって測定される水素(重水素)の透過曲線は、カソード電流密度(i_c)、試料の板厚(L)によって複雑に変化する⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。このような実測透過曲線から式(2)に基づいて、水素あるいは重水素の拡散係数を求めるためには、式(2)を用いた透過曲線の解析によって得られるみかけの拡散係数 D_a の値が、 i_c と L に依存しないことと、定常透過速度 $i_a(\infty)$ と試料板厚の逆数 ($1/L$) との関係が原点を通る直線関係となることが必要である⁽¹³⁾。

一方、カソード側の電解セルには電解液を入れずに、アノード側試料表面の電極電位を 0 V vs. Ag-AgCl に分極しても、アノード電流(i_a)はほぼ零であったが、カソード電解液を電解セルに入れると、 i_a は増加して定常値 $i_{a,0}$ になった。この i_a の増加は、カソード分極をしない状態でも腐食によって水素(重水素)が発生して、固溶水素(重水素)濃度が増加するためである⁽¹¹⁾。 $i_c=0$ でのカソード側試料表面の固溶水素(重水素)濃度が時間的に変化せず、定常値 $i_{a,0}$ が得られる場合には、 $i_a-i_{a,0}$ とカソード分極後の時間 t との関係を、II.3 の透過曲線の解析法で記述した i_a と t との关系到置き換えることにより、透過曲線の解析に式(2)が利用できる⁽¹⁴⁾。

そこで、 i_c と L を変化させて透過曲線を測定し、その透過曲線を式(2)に基づいて解析した。一例として冷間加工材での実験結果について述べる。 $i_c=5.3\sim 1100$ A/m² における水素透過曲線の例を Fig.1 に示す。 i_c が小さい時には透過速度に定常値の現われる場合が多いが、 i_c が大きくなると、透過速度には極大値が現われやすい。 $i_a=21\sim$

1100 A/m² での水素透過曲線を, 規格化時間 τ とカソード分極後の時間 t との関係にプロットし直すと, **Fig. 2** のようになり, i_c が極端に大きい場合を除けば, 原点を通る接線を得ることのできる曲線となる. これらの曲線のみについてその接線の傾きからみかけの拡散係数 (D_a) を求めると, **Fig. 3** に示すとおりで, i_c の値によらずほぼ同じ D_a の値が得られる.

板厚 L の異なる冷間加工材について, 同様の透過実験と透過曲線の解析とを行なった. この実験結果によると,

Fig.1 Variation of permeation transients of hydrogen observed for a 9% cold-worked specimen with various cathodic current densities i_c .

Fig.2 The relation between charging time t and normalized time τ , which is calculated from the transient curves shown in Fig.1 by using eq. (2).

Fig.3 The effect of cathodic current density (i_c) on the apparent diffusion coefficient (D_a) of hydrogen.

τ と t の関係において原点を通る接線が得られる場合には, みかけの水素と重水素の拡散係数は試料の板厚に依存しなかった. また $i_c = 21$ A/m² における $i_a(\infty)$ と $1/L$ との間には, 比例関係が認められた.

このような透過実験と透過曲線の解析とを行なえば, 冷間加工材, 1173 K 焼鈍材, 673 K 焼鈍材, 773 K 焼鈍材のそれぞれの試料について, カソード電流密度と試料の板厚とに依存しない拡散係数, すなわち表面効果を含まない本質的な水素と重水素の拡散係数が求められる.

2. 水素と重水素の拡散係数の温度依存性

表面効果が無視できる試料の板厚 $L = 0.7 \sim 1.1$ mm の 1173 K 焼鈍材, 773 K 焼鈍材, 673 K 焼鈍材, 冷間加工材について, 283 K から 318 K の温度範囲で測定した水素の拡散係数 (D_H) と, 重水素の拡散係数 (D_D) とのアレニウスプロットを **Fig. 4** に示す.

Fig.4 Arrhenius plot of the diffusion coefficient of hydrogen (D_H) and deuterium (D_D) measured for pure iron specimens; (a) annealed at 1173 K, (b) 9% cold-worked + annealed at 773 K, (c) 9% cold-worked + annealed at 673 K, and (d) 9% cold-worked. Solid curves show the diffusion coefficient calculated from eqs. (3) and (6).

3. D_H/D_D の温度依存性

1173 K 焼鈍材, 773 K 焼鈍材, 673 K 焼鈍材, 冷間加工材中での水素の拡散係数と, 重水素の拡散係数との比 (D_H/D_D) の温度依存性を **Fig. 5** に示す. 測定値のばらつきは大きい, それぞれの試料における D_H/D_D の温度依存性はほぼ一致する.

Fig.5 Temperature dependence of D_H/D_D measured for pure iron specimens of various dislocation densities.

IV. 考 察

1. 水素(重水素)と転位の相互作用エネルギー

鉄試料を冷間加工すると水素の拡散係数は著しく減少するが、これは冷間加工によって導入された格子欠陥のトラップ効果のためである。浅野ら⁽²⁾と Choo と Lee⁽¹⁵⁾は、冷間加工を施した鉄中の水素の拡散係数を測定するとともに、あるトラップモデルでその測定値を解析して、格子欠陥と水素との相互作用エネルギー $E_{B,H}=26.4, 25.6$ kJ/mol の値をそれぞれ報告している。Johnson と Lin⁽⁶⁾は、冷間加工度の異なる鉄試料で測定された水素の透過曲線の形を理論的に解析して、 $E_{B,H}=48\sim 58$ kJ/mol の値を報告している。Kumnick と Johnson⁽¹⁶⁾は冷間加工試料における水素透過量の時間変化、いわゆる time lag を解析して、 $E_{B,H}=59.9$ kJ/mol を得ている。また Choo と Lee⁽¹⁷⁾は、冷間加工試料から放出される水素量の温度スペクトルに基づいて、 $E_{B,H}=26.8$ kJ/mol を報告している。

冷間加工度と熱処理温度を変化させた鉄試料において水素の拡散係数を測定して、試料中の各種の格子欠陥量と水素の拡散係数の変化との対応を調べた従来の報告⁽²⁾⁽³⁾によれば、冷間加工による水素の拡散係数の減少は、転位密度の増加に起因することが明らかとなっている。ゆえに前述の $E_{B,H}$ の値は、転位と水素の平均的な相互作用エネルギーとみなせる。

Oriani⁽⁸⁾は、鉄中の水素の拡散係数、固溶度、透過係数に関する多くの測定値を検討して、 $E_{B,H}=27.2$ kJ/mol の値を得るとともに、この値は転位と水素の相互作用エネルギーであると報告している。

転位と水素の相互作用エネルギーは、内部摩擦実験からも得ることができる。Gibala⁽¹⁸⁾と Takita と Sakamoto⁽¹⁹⁾は、水素を吸収させた鉄試料の内部摩擦実験で測定された加工ピークを解析することによって、それぞれ $E_{B,H}=27.2$ kJ/mol と 20.2 kJ/mol の値を得ている。

以上のように、転位と水素の相互作用エネルギーの値は

27 kJ/mol 程度とする報告が多いが、48~60 kJ/mol あるいは約 20 kJ/mol とする報告もある。そこで、これらの $E_{B,H}$ 値の中でどの値によって本実験の測定結果が最も良く説明できるのかを検討した。

転位を水素と $E_{B,H}$ の相互作用エネルギーを持つトラップサイトの集合体と仮定したモデル⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾によれば、鉄中の水素の拡散係数 (D_H) の温度依存性は、次式で表わされる。

$$D_H = \frac{D_{0,H} \exp(-Q_H/RT)}{1 - K_H + K_H \exp(E_{B,H}/RT)} \quad (3)$$

ここで Q_H と $D_{0,H}$ は、それぞれ転位の影響を受けていない水素の拡散の活性化エネルギーと前指数項であり、 K_H は全格子間位置の数に対するトラップ位置の数の割合を示し、転位密度に比例する。

水素の拡散係数 D_H の測定値は従来数多く報告されているが、 Q_H と $D_{0,H}$ の値は必ずしも明らかではない⁽¹⁾。これは、従来の D_H の測定値には格子欠陥のトラップ効果といわゆる表面効果を含むものが多いためと思われる。前報⁽¹¹⁾⁽¹²⁾で述べたように、本実験のような電気化学的透過法と透過曲線の解析法を用いれば、表面効果を含まない水素の拡散係数を測定できる。また再結晶温度よりも高温で焼鈍を行えば、この鉄試料における室温付近での水素の拡散係数は、転位によるトラップ効果の影響をあまり含まない。そこで、本実験の 1173 K 焼鈍材での D_H の測定値を、転位によるトラップ効果と表面効果を含まない鉄中の水素の拡散係数であると仮定すると、次式を得る。

$$Q_H = 8.0 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

$$D_{0,H} = 2.1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \quad (5)$$

式(3)にこれらの値を代入し、また $E_{B,H}$ には前述の値、すなわち 27, 54 (48~60 kJ/mol の代表値)、20 kJ/mol を代入して、Fig.4 に示した種々の転位密度の鉄試料における水素の拡散係数の温度依存性を、できるだけ満足するように K_H を決めた。この結果によれば、 D_H の実測値と式(3)に基づく計算値との一致の程度は、 $E_{B,H}=27$ kJ/mol とした場合が最も良く、この場合の K_H の値は、773 K 焼鈍材では $K_H=2 \times 10^{-6}$ 、673 K 焼鈍材では $K_H=4 \times 10^{-6}$ 、冷間加工材では $K_H=1.1 \times 10^{-4}$ であった。この K_H の値と試料中の転位密度との比例関係については確認できないが、Fig.4 に示すように、 $E_{B,H}=27$ kJ/mol とすれば試料中の転位密度にかかわらず D_H の計算値を実測値にほぼ一致させることができる。このことから、転位と水素の相互作用エネルギーは 27 kJ/mol 程度であると推測される。

2. 転位のトラップ効果における同位元素効果

水素と重水素とで転位との相互作用が異なるのか、それとも同じであるのかについて、従来相反する実験結果が報告されている。永野ら⁽⁷⁾は、高純度鉄中の水素と重水素の拡散係数に対する冷間加工の影響を調べて、水素と重水素とでその相互作用が異なると報告している。この永野らの

報告は、水素と重水素とで転位との相互作用エネルギー E_B 、またはトラップの密度 K が異なることを意味する。一方 Johnson と Lin⁽⁶⁾は、水素と重水素の透過曲線の形を比較して、 E_B と K の値はそれぞれ水素と重水素とで同じであると報告している。

そこで、本研究における測定値に基づいて、水素と重水素における転位のトラップ効果の相違について考察する。このために前述の水素に対する転位のトラップ効果と同様にして、転位と重水素の相互作用を取り扱う。前述のポテンシャルモデルによれば、鉄中の重水素の拡散係数は次式で表わされる⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。

$$D_D = \frac{D_{0,D} \exp(-Q_D/RT)}{1 - K_D + K_D \exp(E_{B,D}/RT)} \quad (6)$$

ここで Q_D と $D_{0,D}$ は、それぞれ転位の影響を受けていない重水素の拡散の活性化エネルギーと前指数項であり、 K_D は重水素に関するトラップ位置の数密度、 $E_{B,D}$ は転位と重水素の相互作用エネルギーである。式(3)と式(6)から、 D_H と D_D の比は次式で表わされる。

$$\frac{D_H}{D_D} = \frac{D_{0,H} \exp(-Q_H/RT)}{D_{0,D} \exp(-Q_D/RT)} \cdot \frac{1 - K_D + K_D \exp(E_{B,D}/RT)}{1 - K_H + K_H \exp(E_{B,H}/RT)} \quad (7)$$

Fig.5 に示したように、 D_H/D_D の実測値には転位密度依存性すなわち K 値依存性が認められない。この実験結果は式(7)において、次式が成りたっていることを示している。

$$\frac{1 - K_D + K_D \exp(E_{B,D}/RT)}{1 - K_H + K_H \exp(E_{B,H}/RT)} \simeq 1 \quad (8)$$

またこの関係が温度 T 、トラップ密度 K_H 、 K_D にかかわらず成りたつことから、次式の関係が得られる。

$$K_H \simeq K_D \quad (9)$$

$$E_{B,H} \simeq E_{B,D} (\simeq 27 \text{ kJ/mol}) \quad (10)$$

すなわち水素と重水素とで、転位のトラップ効果に関するパラメータ(トラップ密度 K と相互作用エネルギー E_B)は実験誤差範囲内で同じ値を持ち、転位のトラップ効果における同位元素効果は認められない。

一方式(9)、(10)が成りたつことから、式(6)に基づいて D_D の温度依存性が検討できる。前述の水素の拡散係数の場合と同様に、本実験の 1173 K 焼鈍材での D_D の測定値を、 $K_D \simeq 0$ での D_D と仮定すると、次式を得る。

$$Q_D = 9.0 \text{ kJ/mol} \quad (11)$$

$$D_{0,D} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \quad (12)$$

また式(10)から $E_{B,D} = 27 \text{ kJ/mol}$ となる。これらの値を式(6)に代入するとともに、同一熱処理、冷間加工条件の試料における K_H と K_D とは等しいとして、式(6)に基づいて D_D を計算した。Fig.4 に示すように、 D_D の計算値はその実測値とはほぼ一致する。このように、転位の影響を受けた鉄中の重水素の拡散係数の温度依存性は、 $E_{B,D} = 27 \text{ kJ/mol}$ とした式(6)によって十分に表現できる。

V. 結 論

転位密度の異なる純鉄中の水素と重水素の拡散係数を電気化学的透過法で測定するとともに、その測定値をトラップモデルで解析した。さらに、鉄中の水素と重水素の拡散における格子欠陥(転位)のトラップ効果についての従来の報告を検討して、次の結論を得た。

(1) 水素の拡散係数と重水素の拡散係数との比は温度に依存するが、転位密度依存性は認められない。

(2) 水素と重水素とで、転位との相互作用エネルギーあるいはトラップ密度は実験誤差範囲内で同じ値を持ち、転位のトラップ効果における同位元素効果は認められない。

(3) 転位と水素あるいは重水素との相互作用エネルギーは、27 kJ/mol 程度である。

(4) 転位のトラップ効果は、転位の持つひずみ場起因すると思われる。

文 献

- (1) J. Völkl and G. Alefeld: *Diffusion in Solids*, Ed. by A.S. Nowick and J.J. Burton, Academic Press, N.Y., (1975), 231.
- (2) 浅野 滋, 原 和久, 中井揚一, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **38**(1974), 626.
- (3) 中井揚一: 水素による遅れ破壊の機構, 鉄鋼基礎共同研究会, (1975), 75.
- (4) 羽木秀樹, 林 安德, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **46**(1982), 141.
- (5) H. Hagi and Y. Hayashi: *Scripta Met.*, **16**(1982), 803.
- (6) H.H. Johnson and R.W. Lin: *Hydrogen Effects in Metals*, Ed. by I.M. Bernstein and A.W. Thompson: The Metallurgical Society of AIME, (1980), 3.
- (7) 永野 真, 林 安德, 大谷南海男, 一色 実, 井垣謙三: 日本金属学会誌, **45**(1981), 178.
M. Nagano, Y. Hayashi, N. Ohtani, M. Isshiki and K. Igaki: *Trans. JIM*, **22**(1981), 423.
- (8) R.A. Oriani: *Acta Met.*, **18**(1970), 147.
- (9) 浅野 滋, 中井揚一: 鋼における水素の挙動(II), 鉄鋼基礎共同研究会シンポジウム資料, (1973), 35.
- (10) 羽木秀樹, 浅野 滋, 大谷南海男: 名古屋工業大学学报, **26**(1974), 273.
- (11) 羽木秀樹, 林 安德, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **42**(1978), 801.
- (12) H. Hagi, Y. Hayashi and N. Ohtani: *Trans. JIM*, **20**(1979), 349.
- (13) 羽木秀樹: 日本金属学会誌, **47**(1983), 724.
- (14) J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, (1956), 42.
- (15) W.Y. Choo and J.Y. Lee: *Met. Trans.*, **14A**(1983), 1299.
- (16) A.J. Kurnick and H.H. Johnson: *Acta Met.*, **28**(1980), 33.
- (17) W.Y. Choo and J.Y. Lee: *Met. Trans.*, **13A**(1982), 135.
- (18) R. Gibala: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 1574.
- (19) K. Takita and K. Sakamoto: *Scripta Met.*, **10**(1976), 399.