

## 気相-固相間の界面反応を介する拡散の球形モデルによる解析

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

難波, 政雄  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

渡辺, 亮治  
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/10.15017/17620>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 7 (1), pp.13-19, 1985-08-01. 九州大学大学院総合理工学研究科  
バージョン :  
権利関係 :

# 気相-固相間の界面反応を介する拡散の 球形モデルによる解析

安藤 健\*・難波政雄\*・渡辺亮治\*

(昭和60年3月31日)

## Analysis of the Diffusion through Gas-Solid Interface Reaction by Spherical Model

Ken ANDO, Masao NANBA, and Ryoji WATANABE

Equations for the diffusion through gas-solid interface reaction were summarized for spherical model. An analytical solution for the concentration distribution in the solid where the interface reaction rate as well as the diffusion rate in solid controls the diffusion amount was derived. A self-diffusion coefficient of oxygen ion was determined for a  $\text{ThO}_2\text{-CaO}$  solid solution using an isotope exchange technique and the concentration distribution profile is calculated using the solution derived. It was clarified that the concentration gap at the interface decreases with the advance of diffusion annealing time. Cautions to obtain precise diffusion coefficients using gas-solid isotope exchange technique were discussed.

### 1. 緒 言

球状の固体が工業的に利用される頻度は高い。例えば、原子力の分野においては、高温ガス炉用燃料として、直径数百ミクロンの酸化物燃料核が計画されており、実験的研究が進められている<sup>1)</sup>。また現在日本原子力研究所において研究が進められている核融合実験炉(FER)のブランケットの候補材の一つとして、 $\text{Li}_2\text{O}$ の球体が計画されており、その製造および特性が研究されている<sup>2)</sup>。

核燃料においては核分裂生成ガスが拡散により放出されたり、また拡散により酸素の再分布が起こる。核融合炉用ブランケット材料において最も重要な現象はトリチウムの放出である。球形試料中での拡散挙動を知っておくことは、ここに述べた原子力工業においてばかりでなく、化学工業やその他の分野においても極めて重要なことである。

気相の関与する球形試料の拡散については、上に述べたような現実的問題の処理においてばかりでなく、拡散係数を測定する場合にも重要となる。球形モデル

での拡散についてまとめたものにCrankのテキスト<sup>3)</sup>があるが、その後いくつかの新しい式が報告されている。そこで本研究では、これまでに報告されている解をまとめると同時に、まだ得られていない解については誘導を行い、 $\text{ThO}_2\text{-CaO}$ 系の酸素イオンの自己拡散係数の測定にその式を適用した。また、気相-固相同位体交換法で拡散係数を求める場合の注意すべき点についても考察を行った。

### 2. 球形試料に対する拡散方程式

#### 2.1. 拡散方程式

球形試料において、初期濃度分布が球対称であり、拡散係数が濃度に依存しなければ、拡散方程式は(1)の形のFickの第2法則で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

ここで、 $C$ は濃度、 $t$ は時間、 $r$ は球内の中心からの距離、 $D$ は拡散係数である。

#### 2.2. 初期・境界条件

固相内の拡散が気相-固相の界面反応を介して進行

\*材料開発工学専攻

する現象を解析する上では、物質移動の方向が気相から固相内部へ向かうか、その逆であるかは、わずかな定義上の変更を除いて同一の取扱いでよい。そこで以下においては、気相から固相内部へ拡散浸入する場合について取扱うことにする。

初期条件として、固相および気相は、それぞれ式(2)および式(3)で与えられるような一定濃度であるとする。

$$C=C_{s0} \quad (0 \leq r \leq a, t=0) \quad (2)$$

$$C=C_{g0} \quad (r > a, t=0) \quad (3)$$

ここで、 $a$  は試料半径である。

境界条件として、球の中心で満足される条件は、式(4)である。

$$\left[ \frac{\partial C}{\partial r} \right]_{r=0} = 0 \quad (4)$$

気相と固相の界面においては、分子吸着、解離、イオン化などの表面反応が起こり、この表面現象と拡散との相対的速度が濃度分布を推測する場合あるいは拡散係数を求める場合問題となる。表面反応の速度が拡散に比べて非常に速くて無視できる場合と、相対的に無視できない場合との球表面における境界条件は、それぞれ式(5-1)および(5-2)のようになる。

$$[C]_{surf} = C_g \quad (t > 0) \quad (5-1)$$

$$D \left[ \frac{\partial C}{\partial r} \right]_{surf} = -K \{ [C]_{surf} - C_g \} \quad (t > 0) \quad (5-2)$$

ここで、 $[C]_{surf}$  は固相の表面濃度、 $C_g$  は気相濃度、 $[\partial C / \partial r]_{surf}$  は固相の表面における濃度勾配であり、 $K$  が表面反応係数を表す。

さらに、試料の置かれている気相が、有限体積の閉じた系であるならば、質量保存則により、式(6)も境界条件として考慮しなければならない。

$$\left[ \frac{\partial C}{\partial r} \right]_{r=a} = -\frac{a}{3D} \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (t > 0) \quad (6)$$

ここで、 $\alpha$  は、気相と固相の体積比または原子数比である。

### 3. 種々の境界条件に対する解

前節で述べたように、表面反応が固相内の拡散に比

べ非常に迅速に起こり無視できる場合と、表面反応が拡散と同程度の速度であって無視できない場合に分けて整理する。この各々の場合につき、気相の体積または圧力が十分大であり拡散中の気相濃度が一定に保たれる場合と、気相体積が有限で気相濃度が時間とともに変化する場合とに分類する。このような場合分けの下で、既に報告されている解をまとめ、まだ得られていない解を導出する。

#### 3.1. 表面での反応が拡散に比べ迅速に起こる場合

##### 3.1.1. 気相濃度が一定である場合

境界条件として用いられるのは、式(4)および式(5-1)で  $C_g = C_{g0}$  としたものである。

中心から  $r(0 \leq r \leq a)$  の距離における濃度  $C$  は、式(7)で与えられる<sup>3)</sup>。

$$\frac{C - C_{s0}}{C_{g0} - C_{s0}} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n \pi r}{a} \times \exp \left( -\frac{Dn^2 \pi^2 t}{a^2} \right) \quad (7)$$

試料中への拡散量の時間変化は、式(8)で与えられる<sup>3)</sup>。

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( -\frac{Dn^2 \pi^2 t}{a^2} \right) \quad (8)$$

ここで、 $M_t$  および  $M_{\infty}$  は、それぞれ時間  $t$  および無限大における拡散量を表す。

短時間の拡散に対しては、式(7)、(8)の級数解に対応する式(9)、(10)がより適当である<sup>3)</sup>。

$$\frac{C - C_{s0}}{C_{g0} - C_{s0}} = \frac{a}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)a-r}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)a+r}{2\sqrt{Dt}} \right\} \quad (9)$$

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 6 \left( \frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{ierfc} \frac{na}{\sqrt{Dt}} \right\} - 3 \frac{Dt}{a^2} \quad (10)$$

ただし、 $\operatorname{ierfc} Z = \frac{\exp(-Z^2)}{\pi^{1/2}} - Z \operatorname{erfc} Z$  である。

##### 3.1.2. 気相濃度が変化する場合

境界条件は、式(4)、(5-1)、および(6)である。

中心から  $r(0 \leq r \leq a)$  の距離における濃度  $C$  は、式(11)で与えられる<sup>3)</sup>。

$$\frac{C-C_{s0}}{C_{\infty}-C_{s0}}=1+\sum_{n=1}^{\infty} \frac{6(1+\alpha) \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{a^2}\right)}{9+9\alpha+\alpha^2 q_n^2} \times \frac{a}{r} \frac{\sin\left(\frac{q_n r}{a}\right)}{\sin q_n} \quad (11)$$

ここで、 $C_{\infty}$  は平衡濃度を表す。

試料中への拡散浸入量の時間変化は、式(12)で与えられる<sup>3)</sup>。

$$\frac{M_t}{M_{\infty}}=1-\sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha) \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{a^2}\right)}{9+9\alpha+\alpha^2 q_n^2} \quad (12)$$

ここで、式(11)、(12)における $q_n$ は、式(13)の正の解である。

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2} \quad (13)$$

短時間の拡散に対しては、式(12)よりも式(14)が適当である<sup>3)</sup>。

$$\frac{M_t}{M_{\infty}}=(1+\alpha) \times \left[ 1 - \frac{\gamma_1}{\gamma_1+\gamma_2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{3\gamma_1}{\alpha} \left( \frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \right\} - \frac{\gamma_2}{\gamma_1+\gamma_2} \operatorname{erfc} \left\{ -\frac{3\gamma_2}{\alpha} \left( \frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \right\} \right] \quad (14)$$

ただし、 $\gamma_1 \equiv \frac{1}{2} \left\{ \left( 1 + \frac{4}{3} \alpha \right)^{1/2} + 1 \right\}$ 、 $\gamma_2 \equiv \gamma_1 - 1$ 、

$$\operatorname{erfc} Z \equiv \exp Z^2 \cdot \operatorname{erfc} Z$$

である。

### 3.2. 表面での反応が影響を及ぼす場合

#### 3.2.1. 気相濃度が一定である場合

境界条件は、式(4)および(5-2)で $C_g=C_{g0}$ としたものである。

中心から $r(0 \leq r \leq a)$ の距離における濃度 $C$ は、式(15)で与えられる<sup>3)</sup>。

$$\frac{C-C_{s0}}{C_{\infty}-C_{s0}}=1-\frac{2Ma}{r} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{a^2}\right)}{q_n^2+M(M-1)} \frac{\sin\left(\frac{q_n r}{a}\right)}{\sin q_n} \quad (15)$$

試料中への拡散浸入量の時間変化は、式(16)で与えられる<sup>3)</sup>。

$$\frac{M_t}{M_{\infty}}=1-\sum_{n=1}^{\infty} \frac{6M^2 \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{a^2}\right)}{q_n^2\{q_n^2+M(M-1)\}} \quad (16)$$

ここで、式(15)、(16)における $q_n$ は、式(17)の正の解である。

$$q_n \cot q_n + M - 1 = 0 \quad (17)$$

また、

$$M = \frac{Ka}{D} \quad (18)$$

である。

#### 3.2.2. 気相濃度が変化する場合

境界条件は、式(4)、(5-2)、および(6)である。

試料中への拡散浸入量の時間変化は、式(19)で与えられる<sup>4)</sup>。

$$\frac{M_t}{M_{\infty}}=1-\sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)M^2 \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{a^2}\right)}{\alpha^2 q_n^4 + \alpha M \{ \alpha(M-1) - 6 \} q_n^2 + 9(1+\alpha)M^2} \quad (19)$$

ここで、 $q_n$ は式(20)の正の解である。

$$\tan q_n = \frac{3Mq_n - \alpha q_n^3}{3M + \alpha(M-1)q_n^2} \quad (20)$$

短時間の拡散に対する気相濃度の時間変化の解は、Haulら<sup>5)</sup>によって導かれたが、実際の問題への適用は困難とされていた。しかし、Andoら<sup>6)</sup>は、Haulらの解を式(21)のように変形することにより、 $\text{ThO}_2$ 中の酸素の拡散係数の測定に容易に適用できることを示した。

$$\frac{M_t}{M_{\infty}}=(1+\alpha) \left\{ 1 - \frac{Z_1^2 + mnZ_1}{(Z_1 - Z_2)(Z_1 - Z_3)} \operatorname{erfc}(-Z_1\sqrt{t}) - \frac{Z_2^2 + mnZ_2}{(Z_2 - Z_3)(Z_2 - Z_1)} \operatorname{erfc}(-Z_2\sqrt{t}) - \frac{Z_3^2 + mnZ_3}{(Z_3 - Z_1)(Z_3 - Z_2)} \operatorname{erfc}(-Z_3\sqrt{t}) \right\} \quad (21)$$

\* 文献3)では、固相から気相への放出の解であり、それを気相から固相への浸入の解に変形した。

ただし,  $Z_i(i=1,2,3)$  は, 式 (22) の解であり,  $m, n$  は, 式 (23) で与えられる.

$$Z^3 + mnZ^2 + \frac{3m^2(1-n)}{\alpha}Z - \frac{3m^3(1-n)^2}{\alpha} = 0 \quad (22)$$

$$m = \frac{K}{\sqrt{D}}, n = 1 - \frac{D}{Ka} \quad (23)$$

固相中の濃度分布はまだ得られていないので, 式 (1) から誘導した. その導出は, 付録に詳述する通りであり, 結果は式 (24) となる.

$$\frac{C - C_{s0}}{C_{\infty} - C_{s0}} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2M(1+\alpha)(3M - \alpha q_n^2) \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{a^2}\right)}{\alpha^2 q_n^4 + \alpha M \left\{ \alpha(M-1) - 6 \right\} q_n^2 + 9(1+\alpha)M^2} \times \frac{a}{r} \cdot \frac{\sin\left(\frac{q_n r}{a}\right)}{\sin q_n} \quad (24)$$

ここで,  $q_n$  は式 (20) の正の解である.

#### 4. 実験

##### 4.1. 試料調製

シュウ酸塩分解法により  $\text{ThO}_2\text{-CaO}$  固溶体を作製した. まず  $\text{ThO}_2$  粉末に硝酸を加え  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  とし, シュウ酸により  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  にする. これを  $\text{CaCO}_3$  とアセトン中で混合し, 乾燥後,  $1000^\circ\text{C}$  5 h 仮焼した. この粉末を乳鉢で粉碎・混合し, 有機バインダーを加え成型し, 等方プレスを行った.  $700^\circ\text{C}$  3 h 加熱によりバインダーを除去し,  $1550^\circ\text{C}$  10 h, さらに  $1700^\circ\text{C}$  48 h 加熱し焼結した. 焼結体を研磨し, 半径約 2.8 mm の球体とした. この試料の密度は, 理論密度の 96% であり, 組成は 3 mol%  $\text{CaO-ThO}_2$  である.

##### 4.2. 拡散実験

$^{18}\text{O}$  をトレーサーとする気相-固相同位体交換法により行った. 試料を容積  $312\text{ cm}^3$  の密閉容器中に入れ, 天然同位体比の  $\text{O}_2$  ガス中で予備焼鈍した. 次に,  $^{18}\text{O}$  を 19% 濃縮した  $\text{O}_2$  ガスを導入し, 拡散焼鈍した. 加熱は, Pt/Rh サセプターを用いた高周波誘導炉により行った. 気相中の  $\text{O}_2$  ガスを, 所定時間ごとに採取し, 質量分析計により  $^{18}\text{O}$  の濃度を測定した.

##### 4.3. 拡散係数および表面交換係数の算出

拡散時間  $t$  および無限大後の固相中への同位体交換

量の比  $M_i/M_{\infty}$  の測定値は, 式 (25) のように求められる.

$$\frac{M_i}{M_{\infty}} = (1 + \alpha) \frac{C_{s0} - C_s}{C_{s0} - C_{s\infty}} \quad (25)$$

この測定値に, 式 (21) の理論式を適用し, 拡散係数および表面交換係数を求めた.

#### 5. 結果と考察

##### 5.1. 拡散量の時間依存性

Fig. 1 に,  $1717^\circ\text{C}$  で行った拡散実験での拡散量  $M_t/M_{\infty}$  の時間変化を示す. 丸印で示す測定値は, 拡散初期に下に凸に立ち上っており, 表面での同位体交換反応を無視し拡散だけで解析することはできないことを示している. この拡散量の時間依存性から式 (21) により求めた拡散係数と表面交換係数は, それぞれ,  $D = 1.65 \times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $K = 7.21 \times 10^{-5}\text{ cm/s}$  である.

Fig. 1 中の実線は, これらの値により計算される理論値である.

##### 5.2. 固相内濃度分布

5.1. で求めた拡散係数と表面交換係数を用い, 式

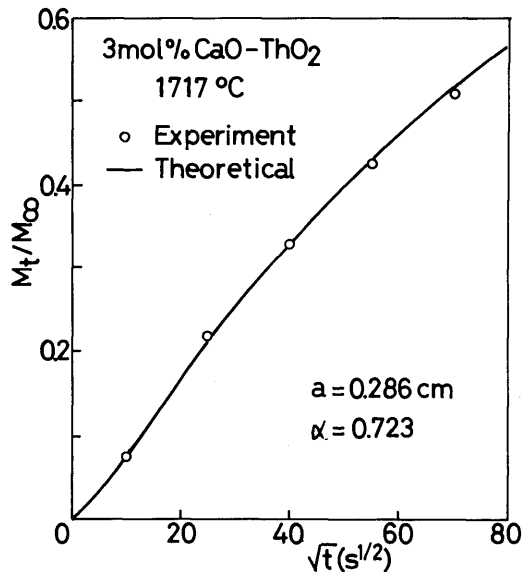


Fig. 1 Time dependence of the diffusion amount of oxygen isotope at  $1717^\circ\text{C}$  for the system 3 mol%  $\text{CaO-ThO}_2$ .

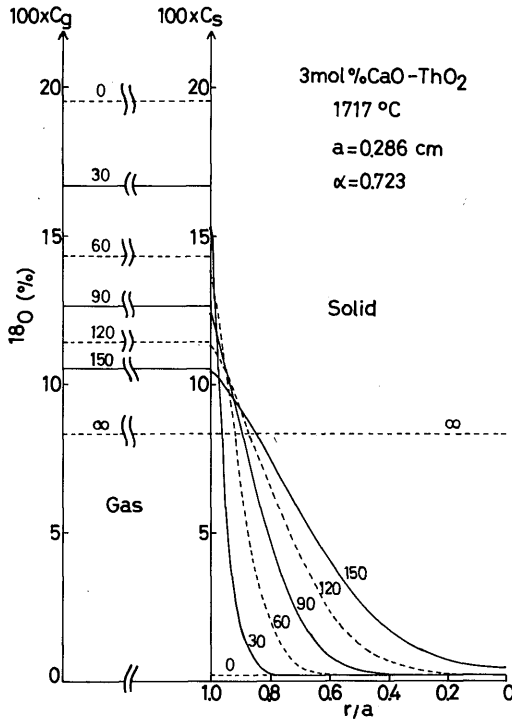


Fig. 2 Time dependence of the concentration distributions of  $^{18}\text{O}$  in the solid solution of 3 mol%  $\text{CaO-ThO}_2$  and in the ambient gas calculated using the values of  $D = 1.65 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  and  $K = 7.21 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ . Numbers on curves are values of  $\sqrt{t}$ .

(24)により固相内の濃度分布が計算される。その結果を、無次元化した試料半径 ( $r/a$ ) を横軸にとり Fig. 2 に示す。

Fig. 2 には、比較のため、気相濃度も併せて示す。試料表面、 $r/a=1.0$ 、における濃度は、気相濃度より低くなっている。

5.3. 詳料表面と気相との濃度差

試料表面における  $^{18}\text{O}$  濃度が、気相中の濃度よりどれほど低いかを、拡散時間の平方根に対してプロットしたものが Fig. 3 である。両者の差  $\Delta C = C_g - [C(s)]_{\text{surf}}$  は、初期値から拡散の進行と共に漸減している。その減少の速さとしては、15分 ( $\sqrt{t} = 30 \text{ s}^{1/2}$ ) で約 8% に、2時間 50分 ( $\sqrt{t} = 100 \text{ s}^{1/2}$ ) で約 1% になる。このように、表面濃度と気相濃度との差がなくなるま

では、かなりの時間を要している。このことは、Fig. 1 に示した拡散量  $M/M_\infty$  の時間変化が拡散だけでは解析できないことを裏づけている。

$\Delta C$  が時間の短いときに大きい値であることから、拡散量の少ない初期の実験データから拡散係数を求める際は、特に、表面交換係数との分離算出に注意を払う必要がある。このことは、平板モデルによる拡散係数の算出にあたって重要であることを、Nanba ら<sup>7,8)</sup> は指摘している。

以上述べたことは、固相内から気相への拡散浸出についてもあてはまる。すなわち、固相から気相への放出速度は、固相中の拡散のみならず、界面での電荷移動、分子生成、脱離などの反応にも影響を受ける。したがって、放出の現象についての正確な評価を行うためにも、拡散係数と表面交換係数の注意深い分離算出を行うておく必要がある。

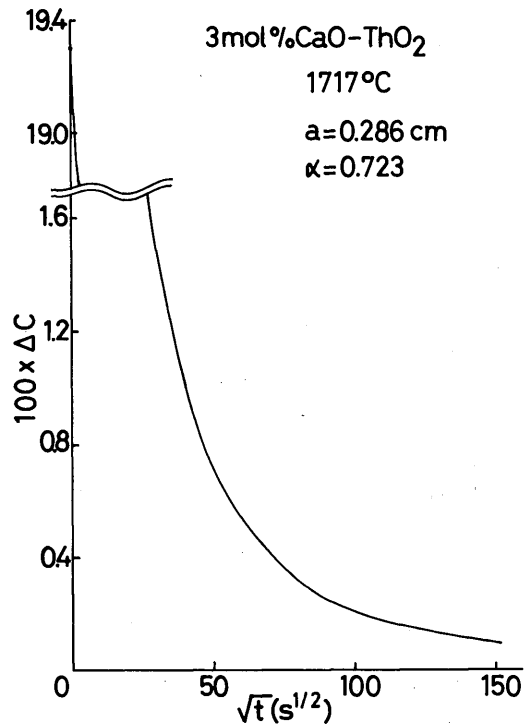


Fig. 3 Time dependence of the concentration gap at the surface.

## 6. 結 論

気相の関与する球形試料の拡散について、解析式のまとめと  $\text{ThO}_2\text{-CaO}$  系への適用を行い、拡散係数を求める場合の注意すべき点を考察した。得られた結果を要約すると次の通りである。

(1) 球形試料に対する拡散方程式の解析解をまとめた。

(2) 気相から固相への拡散浸入の現象において、拡散浸入速度に、固相内の拡散速度のほかに、界面での反応速度が影響を与える場合につき球形試料中での濃度分布の解析解を導出した。

(3)  $\text{ThO}_2\text{-CaO}$  系固溶体について酸素イオンの自己拡散係数を求め、その測定結果に誘導した解析解を適用し、酸素同位体の濃度分布曲線を求めた。

(4) 気相と固相の界面における濃度差は、拡散の進行と共に減少していくが、消失するにはかなりの時間を要する。したがって、拡散量の積分値から拡散係数を求める場合には、表面反応係数との分離に注意すべきである。このことは、固相から気相への放出の現象の解析にも重要である。

## 参 考 文 献

- 1) S. Yamagishi, Y. Takahashi, T. Shiratori, and K. Shiba, JAERI 1271 (1981).
- 2) 日本原子力研究所炉設計研究室, JAERI-M 83-216 (1984).
- 3) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon, Oxford (1975).
- 4) H. S. Edwards, A. F. Rosenberg, and J. T. Bittel, Aeronautical Systems Division, Wright-Patterson Air Force, OH, Report ASD-TDR-63-635; July 1963.
- 5) R. Haul, G. Dümbgen, and D. Just, Z. Phys. Chem. NF, **31**, 309, (1962).
- 6) K. Ando, Y. Oishi, and Y. Hidaka, J. Chem. Phys., **65**, 2715 (1976).
- 7) M. Nanba, Y. Oishi, and K. Ando, J. Chem. Phys., **75**, 913 (1981).
- 8) M. Nanba, Y. Oishi, and K. Ando, Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., **42**, 245 (1982).

## 付 録

拡散方程式 (1) を、初期条件：式 (2) および (3)、境界条件：式 (4), (5-2), および (6) の下に、Laplace 変換を用いて解く。まず、気相濃度  $C_g$ 、固相濃度  $C$  を次のように変換する。

$$u = C_g - C_{g0},$$

$$v = C - C_{s0},$$

$$w = vr.$$

すると、式 (1) および初期・境界条件は次のように書表される。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \quad (\text{A-1})$$

$$w = 0 \quad (0 \leq r < a, t = 0) \quad (\text{A-2})$$

$$u = C_{g0} - C_{s0} \quad (=u_0 \text{ とおく}) \quad (t = 0) \quad (\text{A-3})$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{w}{r} \right) \right]_{r=0} = 0 \quad (t > 0) \quad (\text{A-4})$$

$$D \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{w}{r} \right) \right]_{r=a} = -K \left\{ \left[ \frac{w}{r} \right]_{r=a} - u \right\} (t > 0) \quad (\text{A-5})$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{w}{r} \right) \right]_{r=a} = -\frac{a\alpha}{3D} \frac{\partial u}{\partial t} \quad (t > 0) \quad (\text{A-6})$$

式 (A-1) を Laplace 変換すると、

$$\bar{w} = h_1 e^{\sigma r} + h_2 e^{-\sigma r}$$

ここで、 $q^2 = p/D$  とおいた。

式 (A-4) より、

$$\left[ \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{w}}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \bar{w} \right]_{r=0} = 0$$

$$= \left[ h_1 \frac{qr-1}{r^2} e^{\sigma r} - h_2 \frac{qr+1}{r^2} e^{-\sigma r} \right]_{r=0} = 0$$

$$\therefore h_1 = -h_2 (=h \text{ とおく})$$

$$\therefore \bar{w} = h(-e^{-\sigma r}).$$

これと、式 (A-6) の Laplace 変換より

$$\bar{u} = \frac{3Dh}{pa\alpha} \left( \frac{X}{a^2} - \frac{qY}{a} \right) + \frac{u_0}{p} \quad (\text{A-7})$$

ここで、 $X = e^{aq} - e^{-aq}$ 、 $Y = e^{aq} + e^{-aq}$  とおいた。

式 (A-5) より、

$$\bar{u} = h \left\{ \frac{Dq}{Ka} Y - \left( \frac{D}{Ka^2} - \frac{1}{a} \right) X \right\} \quad (\text{A-8})$$

式 (A-7), (A-8) より  $h$  を求めると

$$h = \frac{au_0}{p \left\{ \left( 1 - \frac{1}{M} - \frac{3}{a^2 q^2 \alpha} \right) X + \left( \frac{3}{aq\alpha} + \frac{aq}{M} \right) Y \right\}} \quad (\text{A-9})$$

以上より,

$$\bar{w} = \frac{f(p)}{g(p)},$$

$$f(p) = au_0(e^{\sigma} - e^{-\sigma}),$$

$$g(p) = p \left\{ \left( 1 - \frac{1}{M} - \frac{3}{a^2 q^2 \alpha} \right) X + \left( \frac{3}{aq\alpha} + \frac{aq}{M} \right) Y \right\}$$

とおける. したがって, 逆 Laplace 変換により,

$$w = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{f(b_i)}{g'(b_i)} e^{b_i t} = \frac{f(0)}{g'(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(b_n)}{g'(b_n)} e^{b_n t}$$

ここで,  $g'(p)$  は,  $g(p)$  の  $p$  に関する一階導関数,  $b_n$  は  $g(p)=0$  の正の解を表す.

いま,  $qa = -iq_n$  とおくと,

$$g(p) = p \left\{ \left( 1 - \frac{1}{M} + \frac{3}{q_n^2 \alpha} \right) (-2i) \sin q_n + \left( \frac{3}{q_n \alpha} - \frac{q_n}{M} \right) (2i) \cos q_n \right\}$$

より,  $q_n$  は式 (20) の正の解である. この関係を代入することにより,

$$\frac{f(p)}{g(p)} = \frac{2 \alpha M u_0 (3M - \alpha q_n^2)}{\alpha^2 q_n^4 + \alpha M \{ \alpha (M-1) - 6 \} q_n^2 + 9(1+\alpha) M^2} \times \frac{a \sin \left( \frac{q_n r}{a} \right)}{\sin q_n}$$

したがって,

$$w = ru_0 \frac{\alpha}{1 + \alpha} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \alpha M u_0 (3M - \alpha q_n^2)}{\alpha^2 q_n^4 + \alpha M \{ \alpha (M-1) - 6 \} q_n^2 + 9(1 + \alpha) M^2} \times \frac{a \sin \left( \frac{q_n r}{a} \right)}{\sin q_n}$$

ゆえに, 固相内の濃度分布は,

$$\frac{C - C_{s0}}{C_{g0} - C_{s0}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \alpha M (3M - \alpha q_n^2)}{\alpha^2 q_n^4 + \alpha M \{ \alpha (M-1) - 6 \} q_n^2 + 9(1 + \alpha) M^2} \times \frac{a}{r} \cdot \frac{\sin \left( \frac{q_n r}{a} \right)}{\sin q_n} \cdot \exp \left( - \frac{D q_n^2 t}{a^2} \right) \quad (A-10)$$

となる. 質量保存則から, 初期濃度と平衡濃度の関係が式 (A-11) で与えられる.

$$C_{\infty} - C_{s0} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} (C_{g0} - C_{s0}) \quad (A-11)$$

式 (A-11) を式 (A-10) に代入すると, 式 (24) が得られる.