

諸元素の Al 中への熔融状態に於ける擴散 (I)

(日本鐵鋼協會第 20 回講演大會講演 昭和 13 年 10 月)

上 村 勝 二*

THE DIFFUSION OF VARIOUS ELEMENTS INTO ALUMINIUM IN MOLTEN STATE. (I)

Katsuni Uemura.

SYNOPSIS:—The author investigated the diffusion of *Cu, Mn, Ni, Fe, Zn, Si* and *Mg* into aluminium which are commonly added as aluminium alloys.

As to the experimental process, each cylinder of 50 mm in height and 20 mm in diam. made from these diffusing elements or alloys with aluminium was contacted closely with an aluminium disc of 10 mm in height and 20 mm in diam. Next thus prepared samples were placed in the Tamman tube or mild steel crucible of 150 mm in depth and 20 mm in diam, so as to let the aluminium disc go upwards, and downwards in the case that its specific gravity is greater than that of the diffusing elements. The melting for diffusion was carried out by a nichrome resistance furnace, and held for 1.5 hours at a constant temperature. Then samples for chemical analysis were sucked up with an aspirator from the top or bottom of the molten aluminium discs.

The diffusion coefficients were calculated by the following equation.

$$1 - \frac{C_M}{C_{M_0}} = \psi \left\{ \frac{h}{2\sqrt{(Dt)}} \right\},$$

where ψ is the probability integral; h , the thickness of aluminium disc; D , the diffusion coefficient; t , the time of diffusion; C_M , the concentration of diffused element at the upper or lower surface of the molten aluminium disc; and C_{M_0} , the concentration of diffusing element in the cylinder.

From the experimental results, the author found that *Si* has the greatest, *Mg, Mn* and *Ni* the smallest, and *Cu, Zn* intermediate diffusion coefficient, except *Fe* of which coefficient is small at a low temperature and great at a high temperature, whilst he could not find a definite law between the diffusion coefficient and the properties of each element.

I 緒 言

Al 合金に於て或種の添加元素は容易に一様に混らないことは吾々の屢見るところである。これはその元素の熔融 Al 中への擴散係数の小なることが一主因であると考へられる。故にかゝる合金の製造に際し夫々の擴散係数を考慮して操作することは極めて必要なことである。然るにこれらの元素の擴散係数を測定したものは未だ之を見ないのである。一般に熔融状態に於ける元素間の擴散係数を測定したものは極めて少く僅かに Sn 中への Zn 及び Pb¹⁾, Zn と Sn 中への Al 及び Zn-Sn 合金中への Al²⁾, 銑鐵中への Si, Mn, S, P 及び鐵中への C³⁾, アルムコ鐵中への Si 及び Mn⁴⁾ 等あるを見るに過ぎない。

著者は熔融状態に於ける各種元素間の擴散係数の測定を試み先づ上述の意味に於て *Cu, Mn, Fe, Ni, Zn, Si*, 及び *Mg* 等の普通 Al に加へられる元素を單體或は中間合金の形で熔融状態に於て Al と接觸せしめ夫々の元素の熔融 Al 中への擴散係数を測定し同時に擴散係数と温度との

關係並びに擴散熱をも求めて見たのである。

II 實 験 材 料

熔媒及熔質として實驗に用ひた Al 及び諸元素或は之を含む中間合金の組成と熔融温度とは次表に示した通りである。

材料の組成及び熔融温度

	元素	組 成 %	熔融温度 °C
熔媒	Al	Al 99.664 Fe 0.163 Si 0.123 Cu 0.005	660
熔質	Cu	Cu 55.022 (大體 CuAl ₂)	600
	Mn	Mn 平均 約 21	880
	Ni	Ni 20.012 及び 21.010	750
	Fe	Fe 15.811	850
	Zn	金屬亜鉛 (タダナック製)	420
	Zn	Zn 82.428	510
	Si	Si 20.223	700
	Mg	金屬マグネシウム	650
熔劑		KCl 80, LiCl 20	600

又熔媒と熔質の接觸面に於ける酸化被膜の生成を防ぐために 80% KCl, 20% LiCl の熔劑を用ひた。その熔融

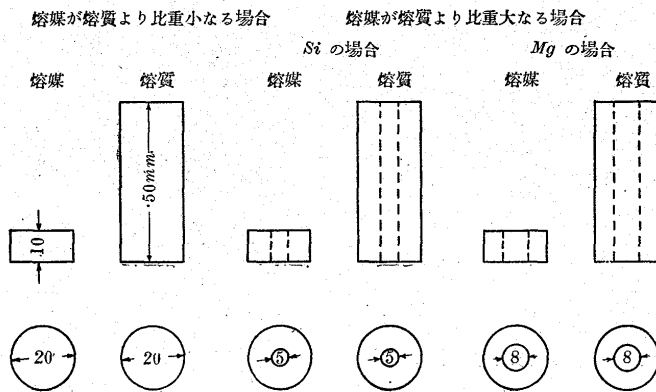
* 大阪帝國大學

温度は約 600°C である。

III 試料の形状

試料の形状及び寸法は第1圖に示した通りである。即ち熔媒たる純 Al は直径 2.5 cm の丸棒より直径 2 cm 高さ 1 cm の圓盤に又熔質たる純金属或は熔質元素を含む中間合金（以下簡単のため熔質部と稱することにする）は同じく 2.5 cm の丸棒より直径 2 cm 高さは後述の理由に因り 5 cm の圓筒に仕上げ共に接觸面となるべき面は特に平滑に仕上げて接觸面に於ける間隙を皆無ならしめた。但し Cu の熔質部のみは工作不能のため内径 2 cm の鑄型の底に收めたる熔媒上に熔質部を鑄込み冷却後注意して 5 cm に切斷したものをを用ひた。

第1圖 試料の形状



又 Al より比重小なる Si, Mg の實驗の場合には實驗の都合上、上述と同一形状及び寸法の熔媒と熔質部の中心部に Si にありては内径約 0.5 cm, Mg にありては約 0.8 cm の孔の穿てるものを使用した。

IV 實驗方法

熔融:— 熔質の接觸面となるべき面上に熔劑の微粉末を極めて少量置きたる後之に熔媒の接觸面となるべき面を下になる如く熔媒を重ね兩者を充分よく摺り合せこれを Cu, Mn, Ni, Zn, Fe 等の比重熔媒より大なるものにありては熔媒が上になる如く外径 2.8 cm 深さ 15 cm で試料を漸く容れ得る内径に至るまでアラシダムセメントを以てライニングしたるタンマン管中に收めた。次に Si, Mg 等の比重熔媒より小なるもの場合は熔媒が下になる如く前者はタンマン管に後者は同寸法の軟鋼製坩堝中に收め更に Si にありては外径 0.5 cm 内径 0.3 cm 長さ 50 cm の磁製管を、又 Mg にありては外径 0.8 cm 内径 0.3 cm, 長さ 13 cm の軟鋼製管を分析試料採取のため豫め熔媒及び熔質部に穿

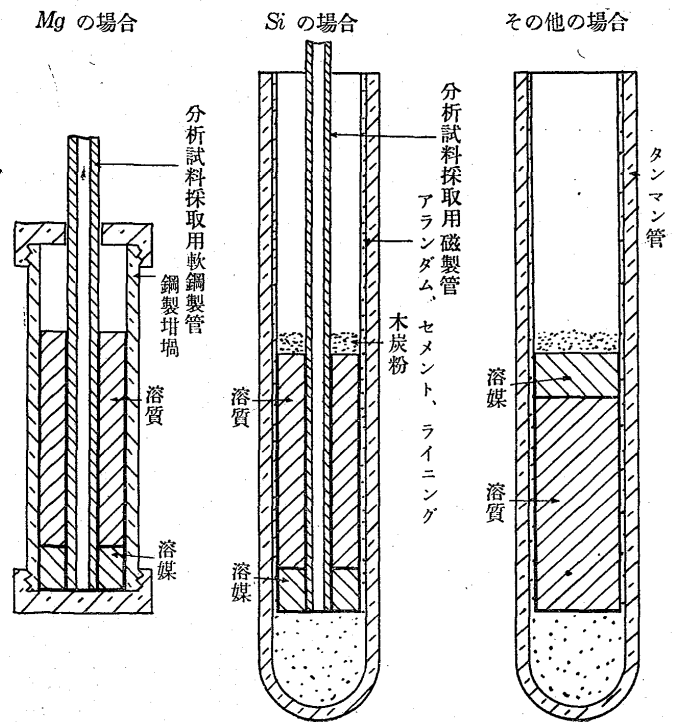
てる孔中へ底部まで挿入した。又熔媒或は熔質部の酸化を防ぐためには木炭粉末を以て約 0.3 mm 厚さに被覆した。第2圖はこれらの關係を圖示したものである。

熔融には内径 3.7 cm 高さ 40 cm のニクロム抵抗爐を用ひ爐内温度の均一を計るために挿入したる外径 3.5 cm, 内径 2.9 cm, 高さ 15 cm の鐵管中に前述の如く熔媒及び熔質を容れたるタンマン管或は軟鋼製坩堝を收め Si の場合は磁製管の浮昇せざる様爐上で固定したる後温度を上昇して熔融し一定温度に一定時間保て擴散を行はしめた。但し實驗條件を一定ならしむるため 600°C で約 10 分間 Zn のみは 400°C で約 10 分間保てる後熔媒の熔融點たる 660°C まで 5 分間それより試験温度まで 10 分間に温度の上昇する様に電流を調節した。尙試験温度としては Zn, Mg は 700, 750, 800°C の 3 種を、その他のものは 700, 800, 900, 1,000°C の 4 種を、又擴散時間としてはすべて 90 分を選んだ。又温度の測定には Pt-Pt•Rh 熱電對を用ひた。

次に擴散試験中に於ける熔媒或は熔質部の損失は殆んどなく 1,000°C の場合に於ても最大 0.2% に達しなかつた。但し Mg のみは試験中絶えず硫黄粉末をふりかけたるも尙數%の酸化或は蒸發による Mg の損失を認めた。

分析試料の採取:— 分析試料の採取方法は實驗結果に及ぼす影響大なるに鑑み豫め次の如き豫備試験を行た。即ち試験管内に着色せる水と油との薄き層を交互に作り内径約 0.3 cm のガラス管を以て表面或は底面よりアスピレーター

第2圖 實驗方法



で静かに吸ひ上げたるに正確に各層毎に順次ガラス管内に吸ひ上げられ絶対に兩層が同時に吸ひ上げられることなきを確認したのである。

次に豫備實驗の結果に基き本實驗にありてもこれと同様の方法を探た。即ち 90 分間擴散を行はしめたる後 *Si* 及び *Mg* の場合は豫め熔媒の底部まで挿入したる分析試料採取管を注意して極めて僅か持ち上げこれをアスピレーターに連結し静かに熔媒を底部より略一定量吸ひ上げその他の場合はアスピレーターに連結せる内徑約 0.3 cm のガラス管を以て先づ熔媒上の木炭粉末を吸ひ出し次に熔媒の表面にガラス管の末端を接觸せしめ前同様静かに熔媒を上部より略一定量吸ひ上げ何れの場合も直ちに爐外に出してこれを急冷した。かくして採取したる量は 0.3~0.4 g にして *Si* 及び *Mg* の場合は熔媒の下部よりその他の場合は熔媒の上部より厚さ約 0.04 cm に相當する部分より成りこれより上方或は下方の熔媒部分の絶対に混入せざることば前述の豫備實驗の結果より見て明かである。分析にはこれを全部使用した。又分析試料を採取したる残りは爐外に取り出しタンマン管のまま扇風機で急冷した。

V 擴散係数の算出

Al と他の金屬とが一面で接觸せる場合に起る擴散の法則は次式で表すことが出来る。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \dots \dots \dots (1)$$

C ... *Al* の原子濃度, *x* ... 擴散方向
D ... 擴散係數, *t* ... 擴散時間

今 *D* を *c* に無關係と假定すれば次式の如くなり擴散係數は熱の傳道と同じ式で表される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots \dots \dots (2)$$

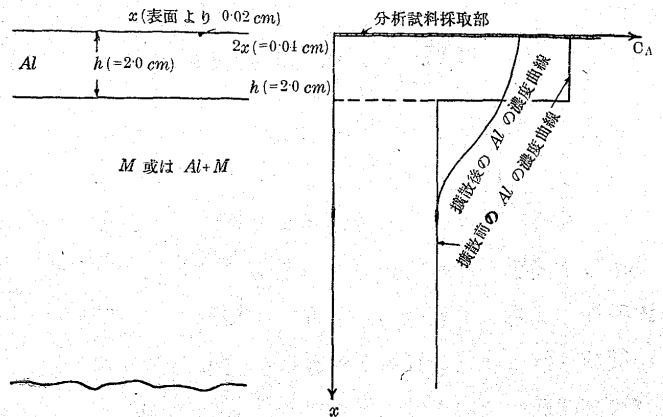
(2) 式より *D* のディメンションは

$$D = \frac{\frac{[c]}{[T]}}{\frac{[c]}{[L]^2}} = [L]^2 [T]^{-1}$$

となり cm^2/sec 或は cm^2/day で表されるが普通後者が多く用ゐられてゐる。又 *D* は *c* の単位には無關係で本實驗には普通用ひられる百分率を採用した。

次に第 3 圖に示した本實驗の場合の如く有限量にある *Al* と *Al* に比しては無限大の量にある他の金屬 *M* とが一面で接觸して *M* が *Al* 中に擴散する場合第 3 圖の曲線で示す如く *Al* の表面近くに於て極めて小範圍ではあるが *Al*

第 3 圖 擴散係數算出の説明圖



の同じ濃度の部分が出るのである⁵⁾。従てこの範囲内に於て分析試料を採取することは極めて必要で本實驗に於ても分析し得る最小限度の試料を採取したるもかゝる意味に因るものである。今 *h* を *Al* の厚さ又 *Al* の表面より任意の一點までの距離を *x* として

$$t=0 \text{ のとき } c=1, \quad h > x > 0$$

$$" \quad c=0, \quad x > h$$

なる條件で(2)式を解けば *Al* の表面より垂直に *x* なる距離に於ける *Al* の濃度 *C_A* は次式で表すことが出来る。

$$C_A = \frac{1}{2} \left[\psi \left\{ \frac{h-x}{2\sqrt{(Dt)}} \right\} + \psi \left\{ \frac{h+x}{2\sqrt{(Dt)}} \right\} \right] \dots (3)^6$$

但し ψ は確率積分である。

然るに本實驗に於て *x* は 0.04 cm の半分即ち 0.02 cm で *h* の 1 cm に比して極めて小なる故之を無視して *x=0* とすれば(3)式は

$$C_A = \psi \left\{ \frac{h}{2\sqrt{(Dt)}} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

の如く簡單となる。又實際分析せるは *C_A* に非ずして *x* なる距離に於ける熔質 *M* の濃度 *C_M* なるが故に計算には次式を用ひた。

$$C_A = 1 - C_M = \psi \left\{ \frac{h}{2\sqrt{(Dt)}} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

但し(5)式は熔質部に於ける熔質 *M* の濃度が 1 即ち純金屬の場合で *C_{M0}* なる濃度を有する中間合金を使用したる場合の計算には次の(6)式を用ひた。

$$1 - \frac{C_M}{C_{M0}} = \psi \left\{ \frac{h}{2\sqrt{(Dt)}} \right\} \dots \dots \dots (6)$$

以上(3)乃至(6)式は熔質 *M* が無限大の量にある場合にのみ成立するもので本實驗に於て熔質部の高さを熔媒の 5 倍に採りたるもかゝる理由に因るものである。又何れの實驗の場合も擴散試験後熔質部を偏析收縮を小ならしむるた

め急冷し接觸面に非らざる他端部の分析を行ひ熔質元素の濃度の減少せざりしことを確めたる後擴散係数を算出したのである。

VI 實驗結果

1. 擴散係數 擴散係數は以上述べた方法で一つの元素に就き各温度で2回測定したる結果より(5)或は(6)式で算出してその平均値を採た。次表は各元素の種々の温度に於ける擴散係數とこれが算出に用ひた數値等を示したものである。

又第4圖は各元素の擴散係數と温度との關係を圖示したもので圖に於て點線の部分は熔質部が全部熔融せず固相の混じれる範圍を示してある。

Cu:—Cu は相等大なる擴散係數を有し温度の上昇による擴散係數の増加する割合は初めは大であるが次第に小さ

くなつてゐる。

Mn:—Mn の擴散係數は Cu に比して可成小さい。然し温度の上昇すると共にその値は急に大となる。但し實驗に使用せる熔質部は 700 及び 800°C では未だ全部熔融せず夫々の温度に於て平衡を保つ Mn に富む固相と Al に富める液相とが共存し前者は時間の経過と共に徐々に沈下し Mn は主として後者より擴散するものと考へられる。故にこの測定値は實際の擴散係數より幾分小さく現れてゐるものと思はれる。

Ni:—Mn と略同様の擴散係數を有するも温度による變化少く 700 及び 800°C に於ては Mn より大なれどそれ以上では却て小さくなつてゐる。但し Ni の場合も 700°C の値は Mn の低温度の場合と同様に實際の擴散係數より幾分小さい。

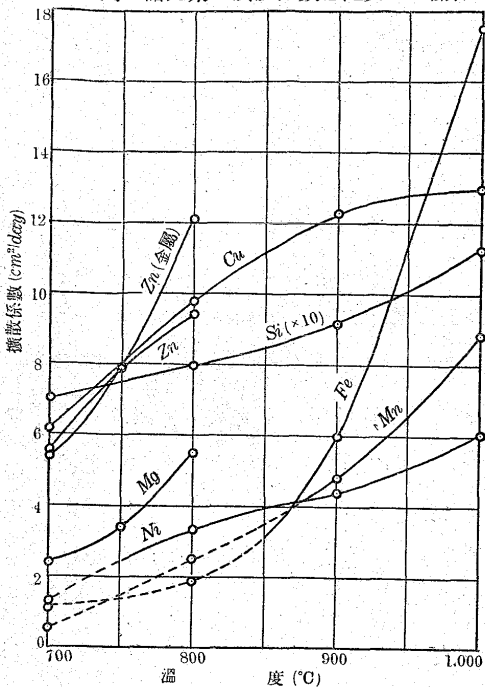
Fe:—Fe の擴散係數は温度の影響著しく 700 及び 800°C

各元素の種々の温度に於ける擴散係數とこれが算出に用ひた數値

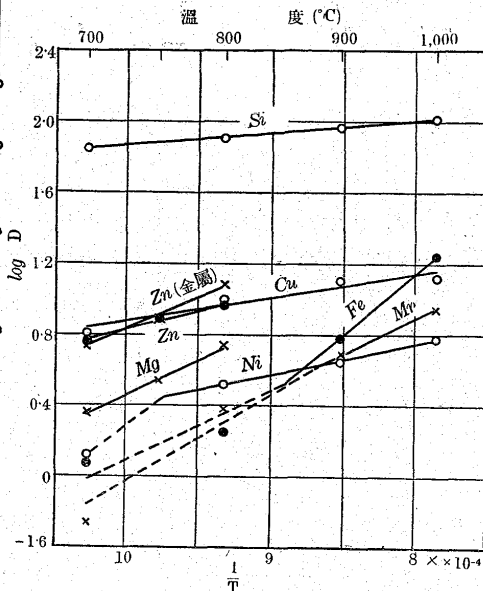
熔質元素	温度		h cm	C _M %	C _{M0} %	h 2√(Dt)	擴散係數 cm ² /day (D)	平均擴散係數 cm ² /day	log D	熔質元素	温度		h cm	C _M %	C _{M0} %	h 2√(Dt)	擴散係數 cm ² /day (D)	平均擴散係數 cm ² /day	log D
	°C	1/T × 10 ⁴									°C	1/T × 10 ⁴							
Cu	700	10.28	0.98	13.411 15.689	55.022 "	0.82 0.76	5.72 6.65	6.19	0.79	Zn (金屬)	700	10.28	0.98	21.941 24.908	100 "	0.87 0.82	5.06 5.72	5.39	0.73
	830	9.32	"	21.997 19.275	"	0.60 0.66	10.68 8.81	9.75	0.99		750	9.78	"	32.135	"	0.70	7.85	7.85	0.89
	900	8.53	"	23.539 23.745	"	0.56 0.56	12.25 12.25	12.25	1.09		800	9.32	"	42.644 41.968	"	0.56 0.57	12.25 11.80	12.03	1.08
	1,030	7.86	"	23.845 24.741	"	0.55 0.54	12.70 13.18	12.94	1.11										
Mn	700	10.28	"	0.025 0.025	21.113 21.467	2.65 2.67	0.55 0.54	0.55	1.74	Zn	700	10.28	"	19.373 20.102	82.428 "	0.84 0.82	5.45 5.72	5.59	0.75
	800	9.32	"	1.568 1.667	20.119 20.879	1.25 1.24	2.46 2.50	2.48	0.39		750	9.78	"	24.551 28.305	"	0.74 0.67	7.02 8.56	7.79	0.89
	900	8.53	"	5.061 3.489	20.847 20.760	0.83 0.98	5.58 4.00	4.79	0.68		800	9.32	"	29.561 31.021	"	0.65 0.63	9.09 9.68	9.39	0.97
	1,000	7.86	"	8.679 4.889	20.220 20.853	0.56 0.84	12.25 5.45	8.85	0.95										
Ni	700	10.28	"	0.145 0.518	21.010 20.012	1.91 1.57	1.05 1.56	1.32	0.12	Si	700	10.28	"	14.906 15.186	20.223 "	0.24 0.23	66.80 72.60	69.70	1.84
	800	9.32	"	2.946 2.301	21.010 20.012	1.05 1.11	3.50 3.16	3.33	0.52		800	9.32	"	15.442 15.160	"	0.21 0.23	87.20 72.60	79.90	1.90
	900	8.53	"	*4.925 3.363	21.010 20.012	0.84 0.97	4.67 4.08	4.38	0.64		900	8.53	"	15.419 15.642	"	0.21 0.20	87.20 96.20	91.70	1.96
	1,000	7.86	"	4.976 5.981	21.010 "	0.84 0.76	5.45 6.65	6.05	0.78		1,000	7.86	"	16.059 16.244	"	0.19 0.18	106.50 118.60	112.60	2.05
Fe	700	10.28	"	0.194 0.127	15.811 "	1.77 1.87	1.24 1.10	1.17	0.07	Mg	700	10.28	"	7.440 6.856	100 "	1.26 1.29	2.42 2.31	2.37	0.37
	800	9.32	"	0.746 0.543	"	1.40 1.50	1.96 1.71	1.84	0.26		750	9.78	"	14.616 12.474	"	1.03 1.09	3.53 3.24	3.39	0.53
	900	8.53	"	4.100 4.045	"	0.80 0.80	5.96 5.96	5.96	0.78		800	9.32	"	23.035 24.577	"	0.85 0.82	5.32 5.72	5.52	0.74
	1,000	7.86	"	7.283 8.714	"	0.52 0.42	14.20 20.80	17.50	1.24										

* 擴散時間 105 分

第4圖 諸元素の擴散係數と溫度との關係



第5圖 log D と 1/T との關係



(7) 式は

$$\log e D = \log e A - \frac{Q}{RT} \dots \dots \dots (8)$$

の如くなり Q/RT は $\log e D$ と $1/T$ を夫々縦及び横軸にとりたる直線の勾配である。従て Q は圖より求めることが出来る。

本實驗の如き熔融状態に於ける擴散の場合(8)式を用ひて擴散熱を算出することは種々論議の餘地あるも實驗上 $\log D$ と $1/T$ とか第5圖に示した如く大體直線的關係にあるを以て擴散係數を求めてみることにした。次表は各元素 1g 原子の擴散熱を示したものである。

各元素の擴散熱

元素	1g 原子の擴散熱 (cal)	
	$\log D - 1/T$ 圖より	Dushman 及び Langmuir 式より
Si	4,000	10,000
Cu	6,000	17,000
Ni	8,000	19,000
Zn	11,000	15,000
Zn(金屬)	16,000	15,000
Mg	17,000	17,000
Mn	18,000	18,000
Fe	31,000	18,000

表より明かなる如く Ni 等の例外あるも大體に於て擴散係數の小なるもの程擴散熱が大なる様である。又表の右側の値は Dushman 及び Langmuir⁸⁾ の提出せる次式より計算したものである。

$$D = \frac{Q}{Nh} \cdot \delta^2 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \dots \dots \dots (9)$$

但し N……アヴォガドロ數, h……プランク常數

δ ……飛躍距離 (jump distance) で熔融 Al の場合は $3 \times 10^{-8} \text{ cm}$ を採た。

D, Q, e, R, T, ……夫々 (8) 式に同じ

實驗値と計算値とを比較するに前者が一般に後者より小なるは實驗中注意して爐内溫度の均一を計りたるも尙対流現象の起りたるものと考へられる。

3. 擴散に及ぼす酸化被膜の影響 擴散係數を測定すると同時に酸化被膜の影響を二、三試みて見た。實驗方法は

では極めて小なるも 1,000°C に於ては Si に次ぐ大なる値を有す。この場合も亦前二者と同様 700 及び 800°C の値は幾分小さく出てゐる。

Zn:—Zn の擴散係數は Cu と略同様の値を有してゐる。その溫度の上昇による擴散係數の増加する割合も可成大きい。又熔質に Al との中間合金を用ひた場合も金屬のまま用ひた場合も 800°C に於ては稍々差を認むるも 750 及び 700°C では全く一致した値を示してゐる。

Si:—Si は試驗元素の中で何れの溫度に於ても一桁大なる擴散係數を有してゐる。然し溫度の影響は最も少い。

Mg:—Mg の擴散係數は相當小さく Zn の約半分である。その溫度の影響は可成大きい。但しこの場合 Al 中に Mg の擴散すると同時に使用せる軟鋼製坩堝よりも Fe を擴散しその量は Mg の分析試験中に於て 700, 750, 800°C で夫々 0.9%, 1.1% 及び 1.3% に達してゐた。従てこの測定値は純 Al 中への擴散係數ではなく若干の Fe を含む Al 中への擴散係數と看做すべきである。

2. 擴散熱 固體元素間の擴散に於て擴散係數は溫度の函數で D と絶対溫度 T との間には

$$D = A e^{-\frac{Q}{RT}} \dots \dots \dots (7)$$

なる關係が大體成立するものである。

但し

- A……… 常 數
- Q……… 擴 散 熱
- R……… 氣體常數
- e……… 自然對數の底
- T……… 絶對溫度
- D……… 擴散係數

擴散係数を測定した場合と同一で唯異なる點は熔媒熔質兩接觸面の酸化被膜を除去せず又溶劑を使用せずに接觸擴散しただけである。従てこの場合生成せる酸化被膜は試験後熔質部と熔媒とが容易に離れる程度のもので酸化被膜そのものに就ては何ら定量的觀察を行はなかつた。

次表は擴散係数を求めた場合の擴散量と酸化被膜を透して擴散した量との比を % で示したものである。

擴散に及ぼす酸化被膜の影響

熔質元素	温度 °C	試験數	酸化被膜を透しての擴散量 %
Cu	700	2	40
	800	1	61
	900	1	61
Mn	900	2	37
	1,000	2	38
Ni	800	2	16
	1,000	1	27
Fe	800	2	29
	900	2	29
	1,000	1	25
Zn (金屬)	700	1	38
	800	1	23
Si	900	1	75

これに依れば熔質元素は酸化被膜を透して相當多量に擴散するものでその程度は熔質元素の種類により異てゐる。

即ち酸化被膜の影響は Si 最も少く Cu, Mn, Zn これに次ぎ Fe, Ni に對しては可成大である。これは熔質部の接觸面に生成する酸化被膜の性質が熔質元素の種類によつて異なるがためであると考へられる。

VII 結 論

以上 Cu, Mn, Ni, Fe, Zn, Si, Mg 等の諸元素の Al

中への熔融状態に於ける擴散係數、擴散係數と温度との關係及び擴散熱等を求め又同時に擴散に及ぼす酸化被膜の影響をも調べて見た。その結果次の結論に達した。

1. Si の擴散係數は他の元素より一桁大なる値を有しその他のものにありては稍大なる値の Zn, Cu と小なる値の Mg, Mn, Ni の二つに大別することが出来る。但し Fe のみは低温では小なるも高温では大なる。
2. 温度の上昇による擴散係數の増加する割合は Si, Ni, Cu 等は小さく Fe は最も大である。
3. 各元素の擴散係數と各元素の性質との間には何ら一定の關係を見出し得なかつた。
4. 擴散熱は一般に擴散係數の大なる元素程小さく小なる元素程大である。
5. 酸化被膜の影響は熔質元素の種類によりその程度を異にし Si, Cu 等に對しては小さく Fe, Ni 等に對しては大である。

最後にこの實驗をなすに當り種々有益なる御助言を賜た恩師京都帝國大學名譽教授齋藤大吉博士並びに御指導を賜た恩師大阪帝國大學教授山口珪次博士の兩先生に謹んで謝意を表し又實驗材料の一部は古川電氣工業株式會社より寄與せられたることを附記して深謝する。

参 考 文 獻

- 1) A. Merz, E. Brennecke, Z. Metallkunde, 22, (1930) 185
- 2) A. Merz, E. Inbusch, Metallwirtsch., 12, (1933) 311
- 3) W. F. Holbrook, G. L. Furnas, T. L. Joseph, Ind. Chem. Eng., 24, (1932) 993
- 4) Max Paschke, Alexander Hauttmann, Arch. Eisenhüttenwes., 9, (1935) 305
- 5), 6) Riemann-Webers, Differentialgleichungen der Physik, II (1927) 190
- 7) H. Braune, Z. Physik. Chem., 110, (1924) 147
- 8) Dushman and Langmuir, Phys. Rev. (1927) 64 (N. S.) 29