セラミックスと熔融 Al の濡れを 正確に測定する

藤 井 英 俊* 中 江 秀 雄**

1. は じ め に

セラミックスと熔融金属の濡れは、熔融金属を取り扱う加工プロセスにおいて、非常に重要な物性である。例えば金属を溶解鑄造する際には、るつぼや溶湯のハンドリング部材の濡れ性は、その操作性に大きく影響し、不純物の混入などにも関与する。また近年、複合材料の製造や金属-セラミックスの接合に関する研究がさかんに行われるようになり、基礎データ(1)-(5)としての濡れの重要性がさらに認識されてきた。

Al は鉄に続く工業材料として成熟してきている。サッシを主体とした建材、自動車、鉄道車両材料、さらにはビールなどの飲料缶としても幅広く使用されている。また、比強度(強度/質量)の改善を課題とする、金属基複合材料の分野に対して、Al は金属基複合材料のマトリックス材として最も重要な物質の1つである。このような Al の需要増大に伴い、熔融 Al と各種セラミックスの濡れ性の値が、多方面か

ら求められている。

一方、濡れの測定に関しては、その原理が簡単であるのと対照的に、正確に測定するとなると、非常に難しいといえる。特に Al の濡れを測定する場合には、Al の酸化の問題があるため、他の金属に比べてさらに難度が高くなる。これまで多くの研究者によって報告されている値は、互いに大きく異なっており、信頼性に乏しいと言わざるを得ない(6)(7)。

そこで本論文では、著者らの研究を中心に“セラミックス/Al の濡れをいかに正確に測定するか”をテーマに最近の研究を紹介したい。

2. 濡れの測定法

代表的な濡れの測定法として、静滴法とメニスコグラフ法が挙げられる(1)。特に静滴法は、最も一般的な方法で、Young(8)の提案した接触角によって濡れを評価する測定法である。図1(a)に示すように、接触角 θ は、固液気界面にお

図1 静滴法とメニスコグラフ法。

* 1994年度日本金属学会奨励賞受賞者・ケンブリッジ大学助手；材料科学冶金学科

** 早稲田大学教授；理工学部材料工学科

Precise Measurement of the Wetting of Ceramics by Molten Aluminium; Hidetoshi Fujii*, Hideo Nakae** (*Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, UK. **Department of Materials Science and Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

Keywords: wetting, wettability, contact angle, aluminium, ceramics

1995年8月25日受理

ける次の3つの界面張力のバランスによって決定される。

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

ここで、 γ_{SV} は固気界面張力(固体の表面張力)、 γ_{SL} は固液界面張力、 γ_{LV} は液気界面張力(液体の表面張力)である。この時、接触角が 90° 以下の場合には濡れが良いと表現され、接触角が 90° 以上の時には濡れが悪いと表現される。

一方、メニスコグラフ法⁽⁹⁾は、半田⁽¹⁰⁾などの濡れを測定するのに用いられている方法である。この方法では、図1(b)のように固体平板を液体中に浸漬し、その時に平板にかかる力 F を測定する。力 F は平板の周長を P とすると、式(2)

$$F = P\gamma_{LV} \cos \theta - g\rho d S \quad (2)$$

で表される。ここで、 γ_{LV} は液体の表面張力、 θ は接触角、 g は重力加速度、 ρ は液体の密度、 d は浸漬深さ、 S は試料の断面積である。ここで、 $\gamma_{LV} \cos \theta$ 以外は一定値とみなせるので、力 F を測定することで、 $\gamma_{LV} \cos \theta$ の経時変化が測定できる。この方法では、接触角でなく力を測定するため、短時間側の急激に変化する濡れの測定に有効である。そのため、半田などのように、初期の濡れ速度が問題になるような場合の濡れの評価に使われてきた。

接触角が 90° のとき、 $\gamma_{LV} \cos \theta$ は0である。 $\gamma_{LV} \cos \theta$ が正の時は濡れが良く、負の時には濡れが悪いと判断される。この時、液体の表面張力が既知の場合は、 $\gamma_{LV} \cos \theta$ より接触角を求めることができる。

3. セラミックスとAlの濡れ

セラミックスとAlの濡れは、Alが金属基複合材料のマトリックス材として有望であるため、多くの研究者によって測定されている。この場合、研究の対象は主として Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 AlN 、 BN 、黒鉛などである。特に、 Al_2O_3 の濡れは Al_2O_3 が最も一般的で安価なセラミックスであるため、多くの研究者によって測定されてきた⁽¹¹⁾⁻⁽²⁸⁾。

図2にこれまでに報告されてきた Al_2O_3 とAlの接触角を示す。この図からわかるように、各測定者によってかなりのばらつきがある。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 系は大きな界面反応を伴わないので、他のセラミックス/Al系に比べて誤差が小さいはずであるが、図2のようにばらつきが大きい。最も大きな原因として、Alの酸化が考えられる。すなわち、

(1) Alは非常に酸化しやすく、通常Al表面に Al_2O_3 が存在する。Al表面に Al_2O_3 が存在すると、液体の動きが制限され、正確な濡れが測定できない。

Johnら⁽⁶⁾はいろいろな種類の酸素ゲッターを用いることで、測定雰囲気中の酸素分圧を変化させ、接触角への影響を測定した。その結果として、図3のように、酸素分圧の減少とともに $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 系の接触角が急激に小さくなることを報告している。また彼らは、Al中における酸素の溶解度が非常に小さいことから、測定雰囲気中の酸素分圧は、Al表面の酸

図2 これまで報告された $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 系の接触角。

図3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 系における酸素分圧の影響(Johnら⁽⁶⁾)。

化層の厚さに影響するとしている。

一般に高温になると、酸化皮膜の影響が小さくなるとされている⁽²⁰⁾。しかし、図2からもわかるように、1273 K以上においても、接触角の差が十分小さくなったとは言い難い。特に、 BN/Al のように接触角の経時変化が大きい系では、表1のように報告値間にさらに大きなばらつきが生じる。この場合、界面の移動も大きいため、制限力としての酸化皮膜の影響が大きく現れると考えると良いであろう。表1に示すように、後述の方法で酸化皮膜の影響をなくしてやると接触角が小さくなり、この系では 0° となる。

参考までに接触角 0° というのは、 BN 粒子が外力なしで、自然にAl溶湯中に混入することを示している⁽³³⁾⁽³⁴⁾。逆に酸化皮膜がある場合には、接触角は 0° でないので外力が必要である。このことから、酸化皮膜の影響が重要であることが理解されよう。

表1 BN/Al系の平衡接触角の報告値のばらつき.

	雰囲気	1273 K	1373 K
Naidich ⁽¹⁾	不明	—	<90°
Nicholas ⁽²⁹⁾	真空	90°	35°
Chiaramonte ⁽³¹⁾	真空	49°	—
Xue ⁽³⁰⁾	真空	72°*	34°**
Fujii ⁽³²⁾	He-3 vol%H ₂	0°	0°
Fujii ⁽³²⁾	真空	0°	0°

* 1280 K, ** 1380 K

酸化皮膜の影響以外に考えられる報告値のばらつきの原因として、Alが非常に反応性が高いことが挙げられる. 上述の高純度Al₂O₃,あるいは高純度AlNなど、ごく一部のセラミックスを除いて、

(2) 界面反応によって濡れが経時変化する. このため、いわゆるYoungの提唱した物理的濡れと、界面反応による濡れの区別が難しく、これまで混同して解釈されてきた.

以上のように、Alによる接触角の値は、一般に他の金属による接触角の値より大きな誤差を含んでいる. また、以下はAlだけに関することではないが、一般的に濡れの測定において注意しなければならないこととして、

(3) 固体表面の粗さは接触角に大きな影響を与える.

これについても、解説を加えたい.

4. Alの酸化について

Alは非常に酸化しやすい物質で、一般に次の反応によって酸化が進行する⁽³⁵⁾.

$$\Delta G^\circ = -3384270 + 662.88T \quad (\text{J/mol}) \quad (4)$$

Al中への酸素の溶解度は非常に小さいので⁽³⁶⁾, AlおよびAl₂O₃の活量を1とおいて酸素の平衡酸素分圧(P_{O_2})を計算すると、表2のようになる.

表2に示すような低い平衡酸素分圧は、実際の実験条件では得られない. したがって、Alの酸化自体は防ぐことができないといえる. しかし、以下に述べるように、Al₂O₃酸化皮膜の抑制、さらには除去は可能である.

表2 $4\text{Al}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ における平衡酸素分圧.

T/K	P_{O_2}/Pa
1073	4.260×10^{-39}
1173	2.048×10^{-34}
1273	1.810×10^{-30}
1373	4.257×10^{-27}

表3 $4\text{Al}(\text{l}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 3\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ におけるAl₂Oの平衡分圧.

T/K	$P_{\text{Al}_2\text{O}}/\text{Pa}$
1073	6.419×10^{-6}
1173	6.908×10^{-5}
1273	1.641×10^{-3}
1373	2.460×10^{-2}

高温になると、ガス相であるAl₂Oの生成が重要となる⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾. これにより、AlとAl₂O₃が反応してAl₂Oを生成する次の式が考えられる⁽²⁰⁾⁽³²⁾.

$$\Delta G^\circ = 1180020 - 479.55T \quad (\text{J/mol}) \quad (6)$$

表3はこの式を用いて、Al₂Oの平衡分圧を計算した結果であるが、Al₂Oの平衡分圧は非常に高く、式(5)の反応が起こり得ることを示している.

しかしながら、通常のAlは表面が酸化皮膜で覆われているため、反応界面からAl₂Oガスが放出されにくく、反応速度論的に式(5)は起こりえない. そこで図4に示すように、酸化皮膜を少なくとも一部除去してやる. すると、Al₂Oが容易に蒸発することができるようになり、反応はAl₂O₃が分解する方向に進行することが可能となる. このように、最初の酸化皮膜を取り除くことが、その後の酸化皮膜の生成を防ぐポイントとなっており⁽³²⁾, これにより酸化皮膜のないAl表面が維持されることが、実験的にも確かめられている⁽³⁹⁾.

したがって、最初にAlの表面にある酸化皮膜を除去する装置が必要であるが、参考までに図5に著者らの使用したAl滴下装置⁽³²⁾を示す. これは、先端に0.5 mmの穴があいた高純度アルミナ(99.9質量%)でできている. Al液滴をこの小さな穴を通してさせることで、最初の酸化皮膜を機械的に除去することができる. セラミックス基板の温度が実験温度に達すると、磁石を用いて後ろのFe棒を押すことにより⁽³²⁾, Al試料を滴下管の先端に落下させる. アルミニウムが溶け、測定温度に達すると(挿入後約60 s), Al自身が穴をシールするので、チャンバー中の雰囲気ガスの圧力を少しずつ下げることで、Alをセラミックス基板上に滴下するこ

図4 最初の酸化皮膜が一部除去されたとき.

図5 酸化皮膜除去装置の1例。

とができる。

また、滴下と同時に両者の濡れが開始する。したがってこの手法を用いると、濡れを初期の状態から測定できるようになる。通常の静滴法のように、固体Alをセラミックス基板上におき、その後加熱する方法では、前述の理由からAlの酸化も防げないし、実験温度に到達したときには、Alとセラミックスがすでに反応していて、原系の接触角が測定できないという二重の問題が生じる。

メニスコグラフ法においても同様に、最初の酸化皮膜を除去する必要がある。この方法においては、固体基板をAl中に浸せきする前にAl表面を掻くなどの方法で、最初の酸化皮膜を除去できる⁽⁴⁰⁾。

以上のようにして、酸化皮膜の影響を除去した場合には、特に前述のBN/Al系に代表されるような接触角の経時変化が大きい系で、結果に大きな差が出てくる。

5. 物理的濡れと界面反応による濡れ

Alは反応性に富む金属であるため、高純度AlNや高純度Al₂O₃などの一部のセラミックスを除いて、界面で反応が起こる。この界面反応が接触角を経時変化させ、濡れの評価を困難にしてきた。このため、このような反応系の濡れ測定において、物理的濡れと界面反応による濡れの進行とが混同して使用されている。この点について、以下にいくつかの実験データを用いて検討し、この2種類の濡れの区別を試みる。

図6はメニスコグラフ法によって測定した、Cu/Hg系⁽⁴¹⁾の濡れの経時変化である。Cu/Hg系は共晶温度が369 Kであるので、381 KではCuがHg中に溶け、355 Kでは、界面で金属間化合物を生成することが予測される⁽⁴²⁾。したがって、この系では界面反応によって濡れが変化するとと思われる。図6(a)のように、従来の方法に従って、結果を時間のリニアースケールで表示してみる。これによると、濡れが単調に進行しているように見える。したがってこのような場合、単に濡れが経時変化したと表現され、これがどのような濡れかは言及されてこなかった。一方(b)のように、時間のログスケールを用いて結果を表示すると、物理的な濡れを示す過程Ⅰと、界面反応による濡れを示す過程Ⅲが分離でき、これらの間に接触角の定常状態（擬平衡状態）である過程Ⅱが抽出できる。これにより、各々の過程がどのような濡れの進行過程であるかが、判定できるようになった⁽⁴¹⁾⁽⁴³⁾。図6(b)の濡れの曲線から、381 KにおけるCuのHgへの溶解、355 Kでの金属間化合物の形成の過程が、過程Ⅲとして読みとれるわけである。

図6 メニスコグラフ法によって測定したCu/Hg系における濡れの経時変化。
(a) リニアースケール、(b) ログスケール。

図7 メニスコグラフ法によって測定した黒鉛/Al系の濡れの経時変化(1273 K).
(a) リニアースケール, (b) ログスケール.

図7に示すように、過程Iと過程IIIの分離は、黒鉛/Al系⁽⁴⁰⁾においても同様に可能である。時間のログスケールを使用することで、物理的濡れと界面反応濡れが区別でき、擬平衡過程といえる、過程IIを抽出することができる。

図8に静滴法で測定したMgO/Alの結果⁽⁴³⁾を示す。再び(a)が時間のリニアースケールで、(b)がログスケールである。やはりログスケールを用いると、濡れがI：物理的濡れ過程、II：擬平衡過程、III：界面反応濡れ過程の3つの過程を経て、進行することが認められる。また、(a)における6000 s以降のように、リニアースケールではほぼ平衡に達したように見える値も、ログスケールでみると、まだ濡れの進行中であることが判明することがある。このように、時間のログスケールを用いることは、界面反応による濡れの進行過程(過程III)から平衡状態(過程IV)への移行を見極めるのにも役に立つ。

勿論、ログスケールを用いても、図9に示すAlN(Y₂O₃)/Al(焼結助剤Y₂O₃を約4質量%含んだ最も一般的なAlN/Al系)⁽⁴⁴⁾のように、十分な時間が経過すると、界面反応濡

図8 静滴法によって測定したMgO/Al系の接触角の経時変化.
(a) リニアースケール, (b) ログスケール.

図9 高純度AlN、焼結助剤Y₂O₃を約4質量%含んだAlN、高純度Al₂O₃とAlとの接触角の経時変化(1373 K).

れの後に接触角が一定となり平衡過程(過程IV)が測定される。この過程IVの値が、Al₂O₃/Al系の値とほぼ同じなのは、

表4 濡れの進行過程と状態変化.

過程	濡れの進行	力学的状態	化学的状態	測定可能な値
I	物理的濡れ	非平衡	非平衡	物理的濡れ速度
II	擬平衡	平衡	非平衡	原系の濡れ性
III	界面反応濡れ	平衡	非平衡	界面反応濡れ速度
IV	平衡	平衡	平衡	平衡系の濡れ性

化学反応によって界面に Al_2O_3 が生成したためである⁽⁴⁴⁾. また、図9には高純度 AlN や高純度 Al_2O_3 の結果も示してある. これらの系のように、界面反応が殆どない場合には、過程IIIの界面反応濡れが測定されないのは言うまでもない. この場合、濡れはI：物理的濡れの過程からIV：平衡過程へ直接移行したとすることができる.

ログスケールを用いるとうまく表現できるのは、物理的濡れが界面反応による濡れより少なくとも100~1000倍は速いからである(ログスケールの前半と後半ではスケールが異なる.). この速さの違いは、濡れを解釈するのに非常に重要である. つまり、界面反応濡れが進行している間には、力学的平衡がその瞬間その瞬間で、常に保たれると解釈できるからである. したがって、界面反応により界面の状態が時間とともに変化するが、接触角の変化はその界面の変化を厳密に表現している、と結論づけられる. 界面反応は界面の状態を変化させるのであって、その結果濡れに影響を与える. すなわち、濡れには間接的に関係しているといえる.

反応系における濡れの進行過程と、それぞれの過程における状態変化は、表4のようにまとめることができる. 濡れを測定する際には、どの過程の濡れを測定しているのかを把握する必要がある. 原系の接触角を測定するのであれば、過程IIの値を使用する必要がある、平衡接触角が必要であるときは、過程IVの値を採用しなければならない. 従来の報告値は、どの時点で接触角を測定するかに注意を払っておらず、無造作に過程IIIの値または、過程IVの値を使用している場合が多い.

6. 固体の表面粗さの影響

界面が前進しているときの接触角を前進接触角、後退しているときの接触角を後退接触角という. 一般に、両者の接触角は異なり、その差がかなり大きいことも少なくない. 例えば、 Fe/Hg において 154° の違いが報告されている⁽⁴⁵⁾. したがって、現在測定されている接触角が、前進接触角であるか、後退接触角であるか、あるいは平衡接触角であるかを常に認識している必要があり、一般に平衡接触角または前進接触角を、濡れの尺度として使用するべきである.

このような接触角の違いは、固体の表面粗さによって生じる. したがって、濡れの測定においては、固体(セラミック

ス)表面の十分な研磨が必要である. Eustathopoulos ら⁽⁴⁶⁾によれば、Young の提唱した平衡接触角と 2° の誤差で測定するには、表面粗さ R_a が20 nm 以下である必要があるとしている. 図10に V de Jonghe ら⁽⁴⁷⁾の報告した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 系における表面粗さの影響を示す. 彼らは、固体表面の勾配に着目しているため、表面粗さ $R_a(\text{nm})$ をその周期 $\lambda_a(\text{nm})$ で割った値で整理しているが、表面粗さ R_a が小さいほど、前進接触角と後退接触角の差が小さくなることがわかる.

逆に、表面粗さが十分小さい場合には、界面の進行方向は気にする必要がなくなる. しかし、これは非反応系に限って言えることである. 図11に示すように、反応系で後退接触角を測定しているときには、固体と液体の接触面積が平衡の面積より大きいため、固体表面が液体によってすでに汚染されたり、反応が終わった後の接触角を測定していることになる⁽⁴⁸⁾. したがって、この場合にも後退接触角は好ましくない.

反応によって表面粗さが増大することも大きな問題である. 例えば MgO/Al 系においては、表面を十分研磨したにもかかわらず、測定の終盤において 60° 以上のヒステリシスが観察されている⁽⁴⁹⁾. 特に静滴法で濡れを測定する際には、液滴の量が少ないため、界面反応や蒸発によって液滴の量が減少しやすい. このため、測定中に自動的に前進接触角から後退接触角への移行が起こりやすい⁽⁵⁰⁾. これを防ぐ一つの手段としては、真空ではなく不活性雰囲気ガスを用い、液体

図10 接触角に対する表面粗さの影響(V de Jonghe ら⁽⁴⁷⁾).

図11 反応系における後退接触角の問題点.

の蒸発速度を押さえることが挙げられる。一般に、濡れの測定は液体金属の融点付近で測定され、液滴の蒸発速度がそれほど大きくないので、この方法は有効である。しかしながら、MgO/Al の Mg のように、反応によって蒸気圧の高い物質が生成する場合には、この手法では不十分で、間接的な接触角の見積もりが必要となる⁽⁴⁹⁾。

7. ま と め

以上述べてきたように、一言にセラミックスと熔融 Al の濡れを測定すると言っても、実際には非常に難しい問題である。したがって、従来報告されてきた値は互いに大きく異なっており、信頼性に乏しいと言わざるを得ない。セラミックス/熔融 Al の接触角を正確に測定するにあたっての注意点を、再度ここにまとめておく。

(1) 酸化皮膜が濡れの進行を妨げないような環境下で、濡れを測定する。最初の Al_2O_3 皮膜を除去すれば、熱力学的に新たな Al_2O_3 皮膜の生成を防ぐことができる。

(2) 測定している濡れが、濡れのどの進行過程に属しているかを認識する。原系の接触角としては過程Ⅱの値を、平衡接触角の値としては過程Ⅳの過程を使用する。

(3) 固体試料の表面あらさを最小限にし、平衡接触角または前進接触角を濡れの尺度とする。測定雰囲気としては、真空より不活性ガスを用いるべきである。

紙面の都合で本稿では述べなかったが、セラミックスおよび液体中の不純物も濡れに大きな影響を与える⁽⁵¹⁾。したがって、厳密な測定を行うには、試料の選定にも十分な注意が必要である。

また、重力は接触角には影響しない⁽⁵²⁾ことを、最後につけ加えておく。

文 献

- (1) Yu. V. Naidich: Prog. Surf. Membr. Sci., **14**(1981), 353.
- (2) D. Chatain, L. Coudurier and N. Eustathopoulos: Rev. Phys. Appl., **23**(1988), 1055.
- (3) S. K. Rhee: J. Amer. Ceram. Soc., **53**(1970), 639.
- (4) 野城 清, 大石恵一郎, 荻野和己: 日本金属学会誌, **53**(1988), 72.
- (5) H. Nakae, H. Fujii and K. Sato: Mater. Trans. JIM, **33**(1992), 400.
- (6) H. John and H. Hausner: J. Mater. Sci. Lett., **5**(1986), 549.
- (7) D. Wang and S. Wu: Acta Metall. Mater., **42**(1994), 4029.
- (8) T. Young: Phil. Trans. Roy. Soc. London, **95**(1805), 65.
- (9) L. Wilhelmy: Ann. Physik, **119**(1863), 177.
- (10) 日本規格協会: MIL-STD-883C.
- (11) J. A. Champion, B. J. Keene and J. M. Sillwood: J. Mater. Sci., **4**(1969), 39.
- (12) S. M. Wolf, A. P. Levitt and J. Brown: Chem. Eng. Prog., **62**(1966), 74.
- (13) 森 信幸, 宮原広郁, 古閑正明, 大城桂作: 日本金属学会誌, **55**(1991), 444.
- (14) W. Köhler: Aluminium, **51**(1975), 443.
- (15) J. J. Brennan and J. A. Pask: J. Amer. Ceram. Soc., **51**(1968), 569.
- (16) K. Prabirputaloong and M. R. Piggott: Surf. Sci., **44**(1974), 585.
- (17) 横田 勝, 藤井孝浩, 永井 宏, 庄司啓一郎: 粉体及び粉末冶金, **36**(1989), 418.
- (18) M. Nicholas: J. Mater. Sci., **3**(1968), 571.
- (19) W. Dawihl and H. Federmann: Aluminium, **50**(1974), 574.
- (20) V. Laurent, D. Chatain, C. Chatillon and N. Eustathopoulos: Acta Metall., **36**(1988), 1797.
- (21) D. A. Weirauch, Jr: J. Mater. Res., **3**(1988), 729.
- (22) T. M. Valentine: Mater. Sci. Eng., **30**(1977), 211.
- (23) M. Naka: Ultramicroscopy, **39**(1991), 128.
- (24) Yu. V. Naidich, Yu. N. Chubashov, N. F. Ishchuk and V. P. Krasovskii: Porosh Metallurgiya, **6**(1983), 67.
- (25) S. W. IP, M. Kucharski and J. M. Toguri: J. Mater. Sci. Lett., **12**(1993), 1699.
- (26) T. Lebeau, J. O. Strom-Olsen, J. E. Gruzleski and R. A. Drew: Mater. Char., **35**(1995), 11.
- (27) R. D. Carnahan, T. I. Johnston and C. H. Li: J. Amer. Ceram., **41**(1958), 343.
- (28) 長 隆郎, 沖 猛雄: 日本金属学会誌, **51**(1987), 1209.
- (29) M. G. Nicholas, D. A. Mortimer, L. M. Jones and R. M. Crispin: J. Mater. Sci., **25**(1990), 2679.
- (30) F. P. Chiamonte and B. N. Rosenthal: J. Amer. Ceram. Soc., **74**(1991), 658.
- (31) X. M. Xue, J. T. Wang and M. X. Quan: Mater. Sci. Eng., **A132**(1991), 277.
- (32) H. Fujii, H. Nakae and K. Okada: Acta Metall. Mater., **41**(1993), 2963.
- (33) H. Fujii, H. Nakae and K. Okada: Proc. Int. Conf. Adv. Composite Materials, TMS, (1993), 1001.
- (34) H. Nakae, H. Fujii, T. Shinohara and B. R. Zhao: Proc. ICCM **9**(1993), 255.
- (35) 非鉄金属精錬: 日本金属学会編, (1980), 315.
- (36) T. B. Massalski: Binary phase diagrams vol. 1, Amer. Soc. Metals, (1986), 144.
- (37) L. Brewer and A. W. Searcy: J. Amer. Chem. Soc., **73**(1951), 5308.
- (38) R. F. Porter, P. Schissel and M. G. Inghram: J. Chem. Phys., **23**(1955), 339.
- (39) 朴 相俊, 藤井英俊, 中江秀雄: 日本金属学会誌, **58**(1994), 208.
- (40) 中江秀雄, 山本和弘, 佐藤健二: 日本金属学会誌, **54**(1990), 839.
- (41) 中江秀雄, 山浦秀樹, 篠原 徹, 山本和弘, 大沢義正: 日本金属学会誌, **52**(1988), 428.
- (42) M. Hansen and K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958), 587.
- (43) 吉見直人, 中江秀雄, 藤井英俊: 日本金属学会誌, **52**(1988), 1179.
- (44) H. Fujii, H. Nakae and K. Okada: Metall. Trans., **24A**(1993), 1391.
- (45) 小野 周: 表面張力, 共立出版, (1980), 75.
- (46) N. Eustathopoulos and B. Drevet: J. Phys. III, **4**(1994), 1865.
- (47) V de Jonghe, D. Chatain, I. Rivollet and N. Eustathopoulos: J. Chim. Phys., **87**(1990), 1623.
- (48) 藤井英俊: 早稲田大学博士論文, (1993), 9; H. Fujii: Ph. D thesis, Waseda University, (1993), 10.
- (49) H. Fujii and H. Nakae: submitted to Acta Metal. Mater.
- (50) H. Fujii, H. Nakae and T. Hirasawa: Proc. Int. Conf. High Temperature Capillarity, Slovak Academy of Sciences, (1994), 88.
- (51) H. Fujii and H. Nakae: ISIJ Int., **30**(1990), 1114.
- (52) H. Fujii and H. Nakae: Phil. Mag. A, **72**(1995), 529.