ろうのぬれの基礎的考察*

—ぬれ性に関する研究— (第 1 報)

和田 次 康** 福 本 保***

A Consideration on the Wetting with Brazing Alloys*

—Studies on the Wettability (I)—

by Tsuguyasu Wada** and Tamotsu Fukumoto***

Abstract

An equation has been derived for wetting equilibrium between molten alloy and solid metallic surface by taking account of terms for the potential energy of gravity and for alloying in the vicinity of interface. The equilibrium condition is given by

$$\sigma_S = \sigma_L \cos \theta + (\sigma_{LS} + f_a) - \epsilon$$

where σ_S , σ_L and σ_{LS} are respectively the surface energies of the solid and the liquid phases and the interfacial energy between them, θ is the contact angle, f_a the alloying energy per unit interface, and ϵ the energy due to gravity. It was pointed out that f_a could have a large value compared with the interfacial energy. The value of f_a was estimated for molten silver containing palladium in contact with a nickel plate, and the result was compared with experimental facts.

1. 緒 言

金属のろう付では、溶融したろうは母材のせまいすきまに浸入しなければならない。したがってろうが母材をよくぬらすことが必要である。

金属表面のろうのぬれを理解するのに、じゅうらい大きくわけて 2 つの考え方があったようである。その 1 つは母材、ろう材の表面エネルギー、母材/ろう材の界面エネルギーの大小関係がぬれの良否をきめるとする考え方である。溶融したろう材の表面張力の測定¹⁾およびそれにもとづくぬれ性の検討²⁾はこの立場にたつものである。他の 1 つは母材/ろう材の界面における合金生成や溶解度を重視し、相互の合金生成傾向や固溶度の大きいものはぬれがよいとする考え方³⁾である。

これらはいずれも一面の正しさを含んでいるが、なお検討を要する点があると思われる。たとえば、実際のろうは多少とも母材と合金をつくる成分を含んでいるが、その場合表面エネルギー理論ではどう取扱ったらよいか。このようなときは母材とろう材の界面エネルギーは本質的にかなりあいまいなものとなるのはさけられない。また合金層生成に注目することはたしかに定性的にはぬれの判定方法として有用であり、実際上は役立つこ

とが多いけれども、ぬれの定量的な表現はどうすればよいか、といったことが問題として残る。

この報告は、それらに対する 1 つの解決法を見い出そうとするものである。方針としてはぬれの平衡式のなかに合金化のエネルギーを加えること、さらにその合金化のエネルギーの大きさを推算し、実験事実と比較することである。また、ぬれの平衡式のなかにはじゅうらい重力のポテンシャルエネルギーの項は省略されていたが、その項についても検討を加えた。

ろうのぬれに対して、母材との界面における現象が大きな影響力をもつことはすでに Blanc⁴⁾らも指摘しているが、定量的な議論はまだ見当たらない。最近 Wassink⁵⁾は固相金属表面に対する溶融金属のぬれについて興味ある議論を発表した。その報告では、母材および溶融金属がそれぞれ純金属であるような系に対してはすぐれた取りあつかいを行なっている。ただ第 3 成分が加わった場合については、さらに補足する必要がある。

一般に、1 つの金属の融点附近での液相/固相間の界面エネルギーは、その金属の融解熱にほぼ比例する⁶⁾。融解熱は融点にほぼ比例するから、純金属の液相/固相界面エネルギーは、どの金属でもほぼ等しいエントロピー項をもっていると考えてよいだろう。このことは純金属の界面エネルギーは界面における構造の乱れに起因するとして理解される。しかし、合金の液相/固相界面のエネルギーは、構造の乱ればかりでなく、溶質成分の分

* 受稿受付 昭和43年2月17日 (41年度秋季大会にて発表)

** 正 員 金属材料技術研究所 Member, National Research Institute for Metals

*** 金属材料技術研究所 National Research Institute for Metals

布の界面における異常性をも考えなくてはならない。界面における溶質分布とそれによるエネルギーの理論的取りあつかいは Hillert⁷⁾, Cahn⁸⁾, Meijering⁹⁾ らによって行なわれてきた。これらの人々の方法は厳密であるが、正則溶液的なモデルであるから金属成分間の合金に対してもっともよくあてはまるであろう。また表面における溶質成分の濃化に対して Gibbs または Langmuir の吸着等温式を応用することは以前から行なわれているが、最近 Gjostein ら¹⁰⁾ は Fe-C 合金の α - γ 相界面エネルギーに應用しており、また Kaufman¹¹⁾ は 2, 3 の液体合金の表面エネルギーの説明に應用している。

いずれにしても、合金における界面エネルギーは組成的項が大きいのという性格があるといえよう。その意味では合金化エネルギーに本質的には近いのであるが、この論文ではこれとはまた別な意味で合金化エネルギーを考えることにする。

すなわち、溶融したろうのうち、母材と溶解し合う成分は母材側に拡散すると考えられる。その場合のエネルギー変化は、母材にその成分が溶解したときの積分混合エネルギーにより与えられる。このエネルギーは、あとで示すように、界面エネルギーにくらべてかなり大きなものとなる可能性がある。したがって、じゅうらいのぬれの平衡式に対し、界面エネルギーとともにこの合金化エネルギーを加えて考えるというのが、この論文の趣旨である。

2. ぬれの平衡式

Fig. 1 のような液滴のモデルを考えよう。母材、ろう材の表面エネルギーをそれぞれ σ_S , σ_L 、母材/ろう材の界面エネルギーを σ_{LS} とすれば、じゅうらい多くの文献に示されているぬれの平衡式は

$$\sigma_S = \sigma_{LS} + \sigma_L \cos \theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで θ は平衡接触角である。

この式は合金化エネルギーおよび重力によるポテンシャルエネルギーが無視できる場合に成り立つ。これらが無視できない場合も、同様にろうの液滴を含む系全体のエネルギーが見かけ上極小になる点で平衡になるとして、ぬれの平衡式が求められる。

界面付近で合金層が生成する場合、それによる自由エネルギー変化を単位面積当り f_a とする。母材表面、ろ

う材表面、母材/ろう材界面の面積の変化をそれぞれ dS_S , dS_L , dS_{LS} とすれば、平衡条件は

$$\sigma_S dS_S + \sigma_L dS_L + (\sigma_{LS} + f_a) dS_{LS} + dP_g = 0 \dots\dots (2)$$

ここで dP_g は系の重力によるポテンシャルエネルギーの変化である。

液滴の底面が半径 r の円である場合、 S_S などの変化が r のみによるとすれば

$$\sigma_S \frac{dS_S}{dr} + \sigma_L \frac{dS_L}{dr} + (\sigma_{LS} + f_a) \frac{dS_{LS}}{dr} + \frac{dP_g}{dr} = 0 \dots\dots\dots (3)$$

一般的には (2) または (3) をとくことによりぬれの平衡式が求められる。以下に (3) 式の各項について検討しよう。

(2.1) dS_S/dr および dS_{LS}/dr

ろう材による母材の浸食が無視できるときは

$$-dS_S/dr = dS_{LS}/dr = 2\pi r \quad \dots\dots\dots (4)$$

(2.2) dS_L/dr

dS_L/dr は一般に複雑な値をとる。ここでは簡単のために液滴が球面の一部と考えよう。その場合、液滴の容積を V とすれば

$$V = \frac{1}{3} \pi r^3 \frac{\sin \theta (2 + \cos \theta)}{(1 + \cos \theta)^2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$V = \text{const.}$ として微分し、さらにつぎの 2 つの関係 (6),

(7) を代入すれば (8) 式がえられる。(付録参照)

$$\left(\frac{d\theta}{dr} \right)_V = - \frac{\sin \theta (2 + \cos \theta)}{r} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$S_L = 2\pi r^2 / (1 + \cos \theta) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\left(\frac{dS_L}{dr} \right)_V = \frac{4\pi r}{1 + \cos \theta} + \frac{2\pi r^2 \sin \theta}{(1 + \cos \theta)^2} \left(\frac{d\theta}{dr} \right)_V \\ = 2\pi r \cos \theta \quad \dots\dots\dots (8)$$

(2.3) dP_g/dr

dP_g/dr は球面モデルによりつぎのように与えられる。

(付録参照)

$$dP_g/dr = - \frac{\rho g \pi r^3}{3} \cdot \frac{(1 - \cos \theta)}{(1 + \cos \theta)} \\ \equiv -2\pi r \cdot \epsilon \quad \dots\dots\dots (9)$$

ただし

$$\epsilon = \frac{\rho g r^2}{6} \cdot \frac{(1 - \cos \theta)}{(1 + \cos \theta)}$$

(4), (8) および (9) を (3) に代入して

$$-\sigma_S + \sigma_L \cos \theta + \sigma_{LS} + f_a - \epsilon = 0 \quad \dots\dots\dots (10)$$

これは (1) 式の σ_{LS} を $(\sigma_{LS} + f_a - \epsilon)$ で置きかえたものに等しい。

ϵ の値はたとえば $\rho = 7$, $r = 0.5$ cm, $\cos \theta = 0.7$ とすれば約 50 erg/cm² となり、無視できない大きさとなる。 r が小さいとき、または θ の小さいときは ϵ は小さくなるが、従来用いられてきた (1) 式は r や θ があまり大きくない範囲で成立する近似式であることに留意す

Fig. 1 Model of molten alloy on the base plate

る必要がある。また (5) 式の球面型近似が成立するのは

$$\sigma_L \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \gg \text{液滴中の静水圧の差}$$

の場合である。ここで R_1, R_2 は 1 つの軸に対する 2 方向の液滴面の曲率半径である。 $R_1 \approx R_2$ とみなすならば、球面近似が成り立つのは

$$\frac{2\sigma_L}{R} \gg \rho g R (1 - \cos \theta) \quad \dots\dots\dots(11)$$

すなわち

$$\frac{2\sigma_L}{\rho g} \gg \frac{r^2}{1 + \cos \theta} \quad \dots\dots\dots(12)$$

の場合である。ろうの比重は 10 程度であり、 σ_L は 1000 erg/cm² 程度であるから

$$r^2 \ll \frac{1 + \cos \theta}{5} \quad \dots\dots\dots(13)$$

ならば球面近似が成り立つ。

3. 界面付近の溶質分布について

f_a について議論を進める前に、母材/ろう材の界面で合金成分がどのように分布するかを簡単に考察する。Fig. 2 には考えられるいくつかのケースについて、合金成分分布の濃度断面を示す。a1, a2 はいずれも注目する合金成分が母材と単純な固溶体を作る場合で、その成分と、ろう材ならびに母材の主成分との親和力の大小によ

Fig. 2 Various types of distribution of solute.

- a: Simple-diffusion type,
- b: Alloy-phase-formation type,
- c: Interface-segregation type.

Table 1 Typical combinations of filler metal/base metal corresponding to the classification in Fig. 2

Classification in Fig. 2	Filler Metal	Relevant Alloying Element	Base Metal
a 1	Ag + Cu	Cu	Fe
a 2	Ag + Cu + Ni	Ni	Fe
b 1	Zn	Zn	Cu
b 2	Cu + Si	Si	Fe
"	Ag + Cu	Cu	Ti
c 1	Ag + Li	Li	Fe
c 2	Cu + P	P	Cu

り、a1 のように母材側の平衡濃度がろう材よりも低くなる場合と、a2 のように逆に高くなる場合とがあるであろう。b1, b2 は界面に新しい合金相が生ずる場合である。合金相は金属間化合物のように組成の巾のない場合と巾のある場合が考えられ、図には巾のない場合を示したが、この層内で濃度勾配をもつ場合もあるであろう。その場合の濃度勾配の大小、したがって合金相の厚さは各相における拡散定数の大小と関係するであろう。

また c1, c2 はとくに界面で濃化すると考えられる例である。この場合は f_a よりもむしろ σ_{LS} に影響すると考えられる。一般に非金属元素はこの傾向が強いが、P や Li は界面エネルギーを下げることが知られており、このタイプに属するとみられる。このうち P は Li よりも母材への溶解度が大きいので、母材側にやや拡散することになる。a, b のタイプと c のタイプとが重なりあって起こることも考えられる。

これら 6 つの種類に属するとみられる代表的なろう材/母材の組合せを Table 1 に示す。

4. f_a について

f_a は単位面積当りの積分混合エネルギーであるから、

$$f_a = \int_0^\infty \frac{\Delta F^M(x, t)}{V_m} dX \quad \dots\dots\dots(14)$$

Fig. 3 Distribution of solute in the diffusion layer.

ここで X は母材表面から内部方向への距離 (Fig. 3 参照), ΔF^M はろう材成分と母材の 1 モル当りの積分混合エネルギー, V_m は合金 1 モル当りの体積である.

ΔF^M は濃度の関数であり, 濃度は X および t の関数である. これを計算により求める前に, f_a の大体の大きさについて触れておきたい. 固相の鉄中の置換型元素の拡散定数は 1000°K 付近で $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度である. ろう付時間を 10 秒とすれば拡散の特性距離 $\sqrt{Dt}$ は 10^{-5} cm となる. この距離内の平均の ΔF^M を 1 原子当り kT 程度, V_m を $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ とすれば

$$f_a = 10^{-6} NkT = 2 \times 10^{-3} \text{ cal/cm}^2 \\ = 8 \times 10^4 \text{ erg/cm}^2$$

界面エネルギーは 10^3 erg/cm^2 のオーダーであるから, この f_a の値はかなり大きいものであることがわかる. もちろんこれは ΔF^M の値によるので, さらに以下に詳細に検討する.

ΔF^M はろう材中のある成分が母材中に移行する反応に対応しているから, その点を考慮して標準状態を決める必要がある.

簡単のために, ろう材は基本成分と合金成分 i , 母材は基本成分 A からなるとしよう. そのとき, ΔF^M は次のように書くことができる.

$$\Delta F^M = n_i(F_i - F_i^0) + (1 - n_i)(F_A - F_A^0) \dots (15)$$

ここで F_i , F_A はそれぞれ i のモル分率が n_i である $A-i$ 合金中の i および A の部分モルエネルギー, F_i^0 および F_A^0 はそれぞれ標準状態における i および A の部分モルエネルギーである. $A-i$ 合金が正則溶液とみなすことができるならば (付録参照)

$$\Delta F^M = RT[n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln (1 - n_i)] \\ + n_i(1 - n_i)w - n_i[RT \ln n_i^0 + (1 - n_i^0)^2 w] \dots (16)$$

ここで n_i はろう材中の成分のモル分率, n_i^0 は母材界面におけるモル分率, w は interchange energy である. i の標準状態はろう材中の i 成分 (すなわち母材界面の状態), A の標準状態は純物質とする. 合金の熱力学的性質として従来実測されているのは混合熱, 混合の過剰自由エネルギー, 各成分の活量などであるから, これからつぎの関係により w を概算することができる. (付録参照)

$$w = 4 \times (\text{最大混合熱}) \quad (\text{excess entropy} = 0 \text{ の場合})$$

$$w = 4 \times (\text{最大過剰混合エネルギー})$$

$$w = \frac{RT \ln r_i}{(1 - n_i)^2} \quad (r: i \text{ のラウール活量係数})$$

n_i は X, t に対してつぎのようにあらわされる.

$$n_i = n_i^0 [1 - \text{erf}(X/2\sqrt{Dt})] \dots (17)$$

(17) 式を微分すれば

$$dX = -\frac{\sqrt{\pi} \sqrt{Dt}}{n_i^0} \exp\left(\frac{X^2}{4Dt}\right) dn_i \dots (18)$$

したがって (14) 式は

$$f_a = \frac{\sqrt{\pi} \sqrt{Dt}}{n_i^0 V_m} \cdot \int_0^{n_i^0} \Delta F^M \exp\left(\frac{X^2}{4Dt}\right) dn_i \dots (19)$$

(19) 式は単純拡散型すなわち Fig. 2 の a1, a2 型の系について求めたものである. 合金相生成型のものについても原理的には同様な取りあつかいができる. 合金相生成型の f_a は

$$f_a = \int_0^{X_1} \frac{\Delta F_1^M(X, t)}{V_{m1}} dX + \int_{X_1}^\infty \frac{\Delta F_2^M(X, t)}{V_{m2}} dX \dots (20)$$

ここで X_1 は合金相の厚さとする. Fig. 2 に示すように合金相の組成がほぼ一定の場合は, F_i はこの相内では一定とみてよいであろう. その場合, その合金相の生成エネルギーを ΔF_1^M (標準状態は上記の通りとする) とすれば

$$f_a = \frac{X_1}{V_{m1}} \Delta F_1^M \\ + \frac{\sqrt{\pi} \sqrt{Dt}}{n_i^0 V_m} \int_0^{n_i^0} \Delta F_2^M \exp\left(\frac{(X - X_1)^2}{4Dt}\right) dn_i \dots (21)$$

ただし X_1 は時間の関数であるから, f_a を計算するには適当な方法で X_1 を推定することが必要となろう.

以下実際の例について計算を行なう.

5. Ni に対する銀ろうのぬれについて

Adamec と Rhoda¹²⁾ は Ni および Ni 合金に対する銀ろうのぬれにおよぼす Pd および Pt 添加の効果を測定した. Ag は Ni にほとんど固溶しないが, Pd あるいは Pt は Ni と全率固溶体をつくる. したがって Pd および Pt を母材に溶解する成分とみなして上記の方法を応用することができる.

Ni と Pt, Pd との合金の熱力学的性質については Schwerdtfeger と Muan¹³⁾ が実測している. その結果の 1 部, $1,200^\circ\text{C}$ における Pt および Pd の活量を Table 2 に示す. この結果はまた独立に Ni-Pd について測定した Bidwell と Speiser¹⁴⁾ の結果ともほぼ一致

Table 2 Activity components of Ni-Pd and Ni-Pt systems at 1200°C ⁽³⁾

System	Mole fraction Pd or Pt	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Ni-Pd	a_{Ni}	0.91	0.83	0.74	0.62	0.49
	a_{Pd}	0.09	0.14	0.21	0.30	0.39
Ni-Pt	a_{Ni}	0.88	0.74	0.57	0.40	0.26
	a_{Pt}	0.02	0.04	0.09	0.18	0.30

する。

これらの結果のうち、Ni-Pd 系は正則溶液からいくぶんはずれているが、理想溶液からのずれはごく小さい。したがって Ni-Pd 系に対しては w の項は一応無視してもよいであろう。いっぽう Ni-Pt 系では理想溶液からのずれはやや大きく、正則溶液に近い挙動を示す。 $w_{\text{Ni-Pt}}$ はほぼ 7 kcal/mol である。したがって、以下ではまず $w=0$ とした場合の (19) 式の積分結果と、それに対する w の項の補正とを考えたい。

理想溶液の系については

$$\Delta F^M = RT[n_i \ln n_i + (1-n_i) \ln (1-n_i) - n_i \ln n_i^0] \quad \dots\dots\dots(22)$$

$X^2/4Dt$ の値は (17) 式より n_i/n_i^0 の値が決まれば決まるので、パラメータの数は 1 つとなる。Fig. 4 に積分値

Fig. 4 Value of $\frac{1}{n_i^0 RT} \int_0^{n_i^0} \Delta F^M \exp(X^2/4Dt) dn_i$

$[\int_0^{n_i^0} \Delta F^M \exp(X^2/4Dt) dn_i] / n_i^0 RT$ の値を n_i^0 に対して図示した。積分は図上積分によったものである。この図は理想溶液に対するものと、 w を $-4RT$ ないし $4RT$ の範囲で変化させた場合を示す。この程度の w 値では、合金成分が稀薄な場合は f_a にあまり大きな影響はない。

(19) 式で f_a を計算するのであるが、ここで D は Ni の自己拡散係数を用い、 $D=1.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}^{15)}$ 、 t は Adamec らの実測に用いた 300 sec とすれば $\sqrt{\pi D t} = 3.88 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 、 $V_m \approx 7 \text{ cm}^3$ とすれば $\sqrt{\pi D t} / V_m = 5.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2}$ となる。これらの値を用いて計算した

Table 3 Calculated value of f_a for Ni-Pd, Pt systems at 1200°C

n_i^0	$\frac{\int_0^{n_i^0} \Delta F^M \exp(X^2/4Dt) dn_i}{n_i^0 RT}$	$f_a, \text{ cal/cm}^2$
Pd : 0.05	-0.05	-0.82×10^{-2}
0.10	-0.12	-2.0 "
0.15	-0.17	-2.8 "
Pt : 0.05	-0.04	-0.65 "
0.10	-0.10	-1.6 "
0.15	-0.14	-2.3 "

f_a の値を Table 3 に示す。

いっぽう、Adamec らの実験¹²⁾によれば、銀ろうに Pd または Pt を添加するとき、約 10 at % 程度の添加により接触角は 0 となる。(Fig. 5 参照)。1200°C において σ_{Ag} は約 900 erg/cm²、 σ_{Ni} は約 1980 erg/cm²、 $\sigma_{\text{Ag/Ni}}$ は $\theta=30^\circ$ として約 1300 erg/cm² となる。完全にぬれるためには

Fig. 5 Effect of platinum metals on the contact angle of silver on Inconel at 1200°C.¹²⁾

$$\sigma_{\text{Ag}} + (f_a + \sigma_{\text{Ag/Ni}}) < \sigma_{\text{Ni}} \quad \dots\dots\dots(23)$$

なる条件が満足されなければならないから、 σ_{Ag} 、 $\sigma_{\text{Ag/Ni}}$ が Pd の添加により変化しないとすれば、 f_a は約 -200 erg/cm^2 以下であることを要する。これは単位を変換すると約 $-4.8 \times 10^{-6} \text{ cal/cm}^2$ となる。この値を Table 3 の f_a と比較すると、(23) 式は明らかに満足されることがわかる。

ただ、実測される f_a は、予想される f_a よりもかなり大きいことが注目される。これは $\sigma_{\text{Ag/Ni}}$ や σ_{Ag} の変化あるいは n_{Pd}^0 の値など未知の因子が多いことも原因であろうが実際の $\sqrt{Dt}$ の値はここで用いたよりもっと短いことが最大の原因ではないかと考えられる。ろうは中心からしだいに外周方向に拡がっていくのであるから、全時間が 300 sec であっても、外周部で真の Driving force として効果があるのはきわめて短時間の t に相当する拡散層と考えられる。この点については、本方法によるぬれの評価においては f_a は時間とともに変化する、真の意味での平衡ではない点に留意して、さらに詳細な検討が必要と思われる。

なおもう一つ指摘しておきたいのは、Adamec らの実験¹²⁾はインコネルを母材としており、表面の酸化物質の生成条件などが純 Ni とやや異なると考えられる点であ

る。著者らはさらに純 Ni を母材としたときの実験を行ないつつあるが、 f_a の効果はその場合はさらに大きいようである。これはまた別の機会に報告したい。

6. 結 語

じゅうらいうのぬれを説明するのに用いられていた表面エネルギーおよび界面エネルギーの平衡関係に、界面における合金化のエネルギーおよび重力のポテンシャルエネルギーの項を加えることを試みた。これは、今まで経験的に母材と固溶体あるいは金属間化合物を作る成分を含むうはぬれがよいといわれていた事実を定量的に表現する一方法と考えられる。合金化のエネルギーは一般に時間の関数と考えられるが、大きさとしてはかなり大きく、合金成分のわずかな量でもぬれに大きな影響をおよぼす可能性のあることが推測される。今後は理論の精密化、実験との比較についてさらに検討を重ねてゆきたいと考えている。 f_a は今回は積分混合エネルギーとして与えたが、おそらく正確には時間のファクターが入った量であろうし、ろうの拡がりに対しては周辺部でのエネルギー関係が支配的となるのであろう。それらについてはさらに検討する予定である。

参 考 文 献

- 1) 藤村, 中崎: 本誌 33 (1964) 458.
- 2) 藤村, 中崎: 本誌 34 (1965) 696.
- 3) 石井, 本誌 34 (1965) 734.
- 4) G.M.A. Blanc, J. Colbus and C.G. Keel: Weld. J. 40 (1961) 210-s.
- 5) P.J. Klein Wassink: J. Inst. Metals, 95 (1967) 38.
- 6) J.H. Hollomon and D. Turnbull: Progress in Metal Physics. Vol. 4, (1953) 333.
- 7) M. Hillert: Acta Met., 9 (1961) 525.
- 8) J.M. Cahn and J.E. Hilliard: J. Chem. Phys., 28, (1958) 258.
- 9) J.L. Meijering: Acta Met., 14 (1966) 251.
- 10) N.A. Gjostein, H.A. Domian, H.I. Aaronson and E. Eichen: Acta Met., 14 (1966) 1637.
- 11) S.M. Kaufman: Acta Met., 15 (1967) 1089.
- 12) J.B. Adamec and R.N. Rhoda: Weld. J. 40 (1961) 330-s.
- 13) K. Schwerdtfeger and A. Muan: Acta Met. 13 (1965) 509.
- 14) L.R. Bidwell and R. Speiser: Acta Met., 13 (1965) 61.
- 15) R.H. Hoffman, F.W. Pikus and R.A. Ward: Trans. AIME 206 (1956) 483.

(付 録)

(1) $(dS_L/dr)_V$ の導出

ろうは球面の 1 部であると考えよう。(Fig. A-1 参

Fig. A-1 The spherical cap model of molten metal

照) そのときろうの体積 V , 表面積 S_L はそれぞれ

$$S_L = \int_b^R 2\pi R dx = 2\pi R(R-b) = 2\pi R^2(1-\cos\theta) \quad \dots\dots\dots (A-1)$$

$$V = \int_b^R \pi(\sqrt{R^2-x^2})^2 dx = \left[\pi R^2 x - \frac{\pi x^3}{3} \right]_b^R \\ = \pi \left(\frac{2}{3} R^3 - R^2 b + \frac{b^3}{3} \right) = \frac{1}{3} \pi R^3 (2-3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad \dots\dots\dots (A-2)$$

(A-2) 式に $R=r/\sin\theta$ を代入して

$$V = \frac{1}{3} \pi r^3 \cdot \frac{\sin\theta(2+\cos\theta)}{(1+\cos\theta)^2} \quad \dots\dots\dots (A-3)$$

これを r で微分すれば

$$\frac{dV}{dr} = V \left[\frac{3}{r} + \left\{ \frac{\cos\theta}{\sin\theta} - \frac{\sin\theta}{2+\cos\theta} + \frac{2\sin\theta}{1+\cos\theta} \right\} \frac{d\theta}{dr} \right] \\ = V \left[\frac{3}{r} + \frac{3}{\sin\theta(2+\cos\theta)} \cdot \frac{d\theta}{dr} \right] \quad \dots\dots\dots (A-4)$$

V が一定の場合は左辺を 0 とおいて

$$\left(\frac{d\theta}{dr} \right)_V = - \frac{\sin\theta(2+\cos\theta)}{r} \quad \dots\dots\dots (A-5)$$

(A-1) より

$$S_L = 2\pi r^2 \frac{1-\cos\theta}{\sin^2\theta} = \frac{2\pi r^2}{1+\cos\theta} \quad \dots\dots\dots (A-6)$$

これを r で微分すれば

$$\left(\frac{dS_L}{dr} \right)_V = S_L \left[\frac{2}{r} + \frac{\sin\theta}{1+\cos\theta} \cdot \left(\frac{d\theta}{dr} \right)_V \right] = 2\pi r \cos\theta \quad \dots\dots\dots (A-7)$$

(2) P_g の項について

$$P_g = \int_b^R \rho g \pi \sqrt{R^2-x^2} (x-b) dx \\ = \rho g \pi \left(\frac{1}{4} R^4 - \frac{2}{3} R^3 b + \frac{1}{2} R^2 b^2 - \frac{1}{12} b^4 \right) \\ = \frac{\rho g \pi R^4}{12} (1-\cos\theta)^3 (3+\cos\theta) \quad \dots\dots\dots (A-8)$$

$R=r/\sin\theta$ を代入すれば

$$P_g = \frac{\rho g \pi r^4}{12} \cdot \frac{(1-\cos\theta)(3+\cos\theta)}{(1+\cos\theta)^2} \quad \dots\dots\dots (A-9)$$

r で微分すれば

$$\left(\frac{dP_g}{dr} \right)_V = P_g \left[\frac{4}{r} + \left\{ \frac{\sin\theta}{1-\cos\theta} - \frac{\sin\theta}{3+\cos\theta} + \frac{2\sin\theta}{1+\cos\theta} \right\} \left(\frac{d\theta}{dr} \right)_V \right] = - \frac{4P_g}{r} \cdot \frac{1+\cos\theta}{3+\cos\theta} \\ = - \frac{\rho g \pi r^3}{3} \cdot \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} = -2\pi r \epsilon \quad \dots\dots\dots (A-10)$$

ただし

$$\epsilon = \frac{\rho g r^2}{6} \cdot \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} \quad \dots\dots\dots (A-11)$$

または (A-3) により r を消去すれば

$$\epsilon = \frac{\rho g \left[\frac{3V(1-\cos\theta)}{\pi(2+\cos\theta)} \right]^{2/3}}{6} \quad \dots\dots\dots (A-12)$$

(3) ΔF^M について

N_A ケの A 原子からなる結晶と, N_i ケの i 原子と

からなる結晶が混合し、完全に無秩序に配列した固溶体をつくるとする。そのとき配列の変化にもとづくエントロピー変化 ΔS^M は

$$\Delta S^M = k \ln \frac{(N_A + N_i)!}{N_A! N_i!} \quad \dots\dots\dots (A-13)$$

スターリングの式 $\ln(N!) = N \ln N - N$ を用いて

$$\begin{aligned} \Delta S^M = k[(N_A + N_i) \ln(N_A + N_i) - N_A \ln N_A \\ - N_i \ln N_i] = -(N_A + N_i)k \left[\frac{N_A}{N_A + N_i} \ln \frac{N_A}{N_A + N_i} \right. \\ \left. + \frac{N_i}{N_A + N_i} \ln \frac{N_i}{N_A + N_i} \right] \quad \dots\dots\dots (A-14) \end{aligned}$$

1 モルの合金を考え $N_A + N_i = N_0$ (N_0 : アボガドロ数) とし、またモル分率 n_i を用いれば

$$\begin{aligned} N_i / (N_A + N_i) = n_i \\ N_A / (N_A + N_i) = n_A = (1 - n_i) \end{aligned}$$

なるゆえ

$$\Delta S^M = -R[n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)] \quad \dots\dots\dots (A-15)$$

また、 $A-A$ および $i-i$ 原子対がこわれて $A-i$ 原子対が生ずることによる結合エネルギーの変化をつぎのように W とおく。

$$\phi_{A-i} - \frac{1}{2}(\phi_{AA} + \phi_{i-i}) = W \quad \dots\dots\dots (A-16)$$

無秩序配列では A と i が隣り合う確率は $N_A N_i / (N_A + N_i)$ に比例するから

$$\begin{aligned} \Delta H^M = \frac{N_A N_i}{N_A + N_i} W = n_i(1 - n_i) N_0 W \\ \equiv n_i(1 - n_i) w \quad \dots\dots\dots (A-17) \end{aligned}$$

W または $w (= N_0 W)$ を interchange energy という。正則溶液とは無秩序混合を仮定した溶液であるから

$$\begin{aligned} \Delta F^M = \Delta H^M - T \Delta S^M = n_i(1 - n_i) w \\ + RT[n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)] \quad \dots\dots (A-18) \end{aligned}$$

$w =$ 一定とすれば、 ΔH^M は $n_i = 0.5$ で最大となる。このとき

$$\Delta H^M = 0.5 \times 0.5 w \text{ または } w = 4 \Delta H^M \quad \dots\dots (A-19)$$

また過剰混合エネルギー ΔF^{ex} は一般につぎのように定義される。

$$\Delta F^{ex} = \Delta F^M - \Delta S^M_{\text{random}} \quad \dots\dots\dots (A-20)$$

もしもエントロピー項が (A-15) であらわされるときは、(excess entropy = 0 ならば)

$$\Delta F^{ex} = \Delta H^M \quad \dots\dots\dots (A-21)$$

また F_i は

$$F_i = \frac{\partial \Delta F^M}{\partial N_i} = \frac{\partial \Delta H^M}{\partial N_i} - T \frac{\partial \Delta S^M}{\partial N_i} \quad \dots\dots\dots (A-22)$$

(A-14), (A-17) 式を N_i で微分することにより

$$\begin{aligned} F_i = \frac{N_A(N_A + N_i) - N_A N_i}{(N_A + N_i)^2} W \\ - kT(\ln(N_A + N_i) - \ln N_i) \quad \dots\dots\dots (A-23) \end{aligned}$$

N_A, N_i をモル分率 n_i に書き換え、さらに 1 モルについて F_i をとれば

$$F_i = (1 - n_i)^2 w + RT \ln n_i \quad \dots\dots\dots (A-25)$$

ある濃度 n_i^0 を F_i の標準状態にとるならば、

$$F_i^0 = (1 - n_i^0)^2 w + RT \ln n_i^0 \quad \dots\dots\dots (A-25)$$

(16) 式は (15) 式にこの関係を代入してえられたものである。

会費請求および滞納の処理に関する事務処理要領

(43. 1. 12 第 20 回 理事会)

1. 会費は、上 (3 月～8 月) 下 (9 月～2 月) の二期に分けてそれぞれ次期分を 12 月および 6 月に一斉に請求する。

たゞし、途中入会の者については月割りによる残余の期間分を入会承認と同時に請求する。

2. 会費請求後 3 カ月以内に納入がない場合は会誌の発送を停止する。

3. 会誌発送停止を通告の際、以後 3 カ月以内に納入がない場合は除名する旨通告する。

4. 一分期 (6 カ月) 滞納した場合は事情調査の上理事会に除名を申請する。

5. 学生員、官庁、長期海外出張、その他特殊事情ある者については、別途考慮する。