

# 8

## 相平衡／相転移

材料を扱ううえで最も重要な情報「ある温度・圧力・組成でどのような相が得られるか」を相図(状態図)は示してくれる。例えば、固体の水も温度を上げると融けて水になるように、物質が一つの状態を保ちうるのは、温度、圧力のある領域に限られる。ここでは相内の粒子数が増える集団を考え、化学ポテンシャルを導入する。さらに、平衡条件からギブスの相律を導く。これらを基に一元系において、はじめは単純な温度のみが変化する系を、次に温度と圧力が変化する系を調べ、相図がどれほど有益な情報を与えてくれるかを見る。さらにこれらの相が変わる時に、新しい相が古い相から現れる核生成挙動について調べる。

### 8.1 相平衡と化学ポテンシャル

正準集団ではエネルギーの揺らぎは許しているが、粒子の数が変化する揺らぎは取り入れられていない。より一般的な粒子の揺らぎも許す系(開いた系と呼ばれる)を考える。ここでキーとなる熱平衡状態での化学ポテンシャルを導き、その振る舞いを調べる。

全系のヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  は

$$F = F_I(N_I, T, V_I) + F_{II}(N_{II}, T, V_{II}) \quad (8.1)$$

となる。この系が平衡状態にある時、粒子に対して  $F$  は最小値をとるので、

$$\begin{aligned} \delta F = \delta N_I \left[ \left( \frac{\partial F_I(N_I)}{\partial N_I} \right)_{T,V} + \left( \frac{\partial F_{II}(N - N_I)}{\partial N_I} \right)_{T,V} \right] &= 0 \\ \delta N_I \left[ \left( \frac{\partial F_I}{\partial N_I} \right)_{T,V} - \left( \frac{\partial F_{II}}{\partial N_{II}} \right)_{T,V} \right] &= 0 \quad (8.2) \end{aligned}$$

となる。ここで化学ポテンシャルを

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu \quad (8.3)$$

と定義すると、先の粒子の平衡条件は各系での化学ポテンシャルが等しいことに対応する。

実験で制御しやすい温度と圧力が一定に保たれた場合には、ギブスの自由エネルギーが使われる。ギブスの自由エネルギー  $G$  はヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  と

$$G(N, T, p) = F(N, T, V) + pV \quad (8.4)$$

の関係がある。  $T, p$  を一定として  $N$  の偏微分を取ると

$$\left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,p} + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p} + p \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (8.5)$$

ここで  $p = -(\partial F / \partial V)_{N,T}$  より後ろの二項は消えて、

$$\left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = \mu \quad (8.6)$$

となる。化学ポテンシャル  $\mu$  はギブスの自由エネルギーの粒子微分でもある。

さらに、化学ポテンシャルはギブスの自由エネルギーとの間のもう一つ重要な、

$$G = \mu N \quad (8.7)$$

つまり**化学ポテンシャルは1粒子あたりのギブスの自由エネルギーに等しい**という関係がある。ギブスの自由エネルギーは示量変数だから、示強変数  $T, p$  を一定に保って  $N$  を2倍にすれば、 $G$  も2倍になる。つまり、

$$G(\alpha N, T, p) = \alpha G(N, T, p) \quad (8.8)$$

が成立する。左辺を  $\alpha$  で偏微分して 1 とおくと、

$$\frac{\partial G(\alpha N, T, p)}{\partial \alpha} = \frac{\partial G(\alpha N, T, p)}{\partial \alpha N} \Big|_{\alpha=1} \frac{\partial \alpha N}{\partial \alpha} = \frac{\partial G(N, T, p)}{\partial N} N \quad (8.9)$$

となり、これは  $\mu N$  に等しい。右辺の微分は  $G$  であるので (8.7) 式が導かれる。

より一般的に多数の元素を含む系を多元系とよぶ。この場合の系全体の自由エネルギーは、原子種を  $i$  で区別すると、

$$G = \sum_i \mu_i N_i \quad (8.10)$$

で与えられる。自由エネルギーはもともと示量変数であるが、モルあたりの示強変数に変えて議論することが通常おこなわれる。多元系でのモルあたりの自由エネルギーは粒子数  $N_i$  に替わって、組成  $x_i$  が使われて、

$$G = \sum_i \mu_i x_i \quad (8.11)$$

となる。以降の議論では、記号として  $G$  を区別していないが、モル自由エネルギーを念頭に置いている。

## 8.2 ギブスの相律

温度  $T$ 、圧力  $p$  で平衡状態にある系の独立な成分の数が  $n$ 、共存する相の数が  $m$  の時、

$$f = 2 - m + n \quad (8.12)$$

を自由度とよび、独立に選ぶうる変数を表している。この式は以下の通り導かれる。

各相で濃度は  $mn$  個の変数と考えるられる。ただし全濃度の和は 1 になるので  $m$  個の拘束条件がつく。独立な変数の数は温度と圧力を加えて

$$2 + mn - m \quad (8.13)$$

ところが先程求めたように化学ポテンシャルはどれも一致する必要がある。  $i$  成

分の  $j$  相での化学ポテンシャルを  $\mu_i^{(j)}$  とし、平衡条件は

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \cdots = \mu_1^{(m)} = \mu_1 \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \cdots = \mu_2^{(m)} = \mu_2 \\ &\dots\dots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \cdots = \mu_n^{(m)} = \mu_n \end{aligned} \quad (8.14)$$

という  $n(m-1)$  の拘束条件となる。以上より自由に変えうる変数の数  $f$  は

$$f = 2 + mn - m - n(m-1) = 2 - m + n \quad (8.15)$$

となる。  $f = 0$  の場合を不変系という。さらに実験は大気圧下で主におこなわれるので、自由度を  $1 - m + n$  と考えて考察する場合もある。

### 8.3 相 転 移

相図の背後には必ず自由エネルギーが存在する。一元系の相平衡を自由エネルギーから調べてみよう。二つの相を考える。低温で安定な I 相と準安定な II 相 ( $E_0^I < E_0^{II}$ ) で、異なればね定数 ( $K^I > K^{II}$ ) を持っているとする。先程求めたアインシュタインモデルで自由エネルギーの温度依存性を示すと図 8.1 のようになる。これは I 相を固相、II 相を液相と考えても良い。液相や固相などの凝縮相では圧力の変化はほとんど自由エネルギーに影響しないので無視しても良い。

熱平衡状態はギブスの自由エネルギーが最小であるから、低温では I 相が安定であり、高温では II 相が安定である。この相の変化を**相転移 (phase transition)**、転移する温度を転移点とよぶ。転移点  $T_{tr}$  では二相が共存し、自由エネルギーは一致して

$$G_I(T_{tr}) = G_{II}(T_{tr}) \quad (8.16)$$

が成立する。

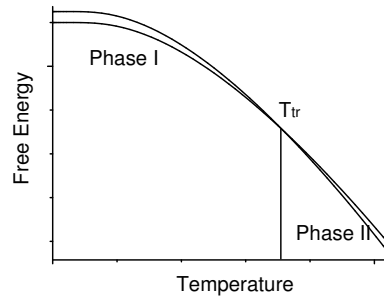


図 8.1 固相 (I) と液相 (II) をモデル化したばね定数の違うアインシュタイン結晶の自由エネルギーの温度依存性.

体積が転移点近傍のそれぞれの相ではほぼ一定とすると，自由エネルギーの温度微分はエントロピーとみなせる．図ではあらわにはエントロピーが不連続に変化していることがうかがえる．エントロピー変化にともなうエンタルピーの変化を見積もるには，転移点では自由エネルギー変化  $\Delta G$  がゼロであることに注意して，

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{tr}} \Delta S = 0 \quad (8.17)$$

から，

$$H_{\text{II}} - H_{\text{I}} = T_{\text{tr}} (S_{\text{II}} - S_{\text{I}}) \quad (8.18)$$

で求まる． $S_{\text{II}} - S_{\text{I}} > 0$  であるので，I 相から II 相への転移で熱は吸収される．逆に温度を下げた場合には，II 相から I 相へのエントロピーの低下とともに熱が放出される．この熱を潜熱 (latent heat) と呼ぶ．

潜熱のある無しによって相転移は，1 次相転移 (first-order transition) と 2 次相転移 (second-order transition) に区分される．1 次転移ではエネルギーなどの自由エネルギーの 1 階微分の物理量が転移点で不連続に飛ぶ．これに対して 2 次転移ではエネルギーは連続で，比熱などの自由エネルギーの 2 階微分にあたる物理量が飛びもしくは発散を示す．

アインシュタインモデルでの自由エネルギーは，振動する空間が広い II 相の方が，高温での振動エントロピーの寄与が大きいため，より低く安定となる．これが稠密な構造よりも疎な構造のほうが一般的に高温側で安定となる定性的な

説明である。Fe は例外で、磁性の効果によって、疎な bcc 構造の方が密な fcc 構造よりも高温で不安定となる。実際の単元素金属では、アインシュタインモデルのばね定数の目安となる体積弾性率は、構造が変わってもそれほどかわらないのでアインシュタインモデルから予測されるような単純な機構で相の安定性が決定しているのではない。理論的にはより厳密な Debye モデルや高温での動的、静的シミュレーションによって解決される問題である。

#### 8.4 熱力学量の経験則

自由エネルギーを実験的に求める際には比熱が重要な役割を果たす。実験室で実現しやすい定圧の条件下では、定圧モル比熱  $C_p$  を用いると便利である。系のエンタルピー  $H$  は

$$H(T) = H_0 + \int_{T_0}^T C_p(T) dT \quad (8.19)$$

で求まる。ここで  $H_0$  は  $T_0$  でのエンタルピー値である。通常  $T_0$  には絶対零度が取られる。またエントロピー  $S$  は

$$S(T) = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (8.20)$$

で与えられる。

融解のエントロピー変化は  $\Delta S_f \simeq 2n\text{cal/K/mol} \simeq 8.4n\text{J/K/mol}$  で与えられるという **リチャーズの法則 Richards' rule** がある。ここで  $n$  は 1 分子を構成する原子数で、例えば NaCl では  $n = 2$  である。この経験則はあまりあっていないが、目安としては使え、金属では若干大きな値 (9~11J/K/n-mol) でほぼ一定、イオン性の化合物ではそれよりやや大きく ( $\simeq 14\text{J/K/n-mol}$ )、半導体ではさらに大きな値 ( $\simeq 30\text{J/K/n-mol}$ ) を取る。不一致の原因は固相と液相の原子配列・電子構造の変化が結合性によって大きく異なるためである。

### 8.5 準安定平衡

図 8.2 は 2 つの固相を含む場合の自由エネルギー曲線の模式図である。2 つの相の自由エネルギーが交差していると仮定する。さて高温の液体から温度を下げていくと通常は、I 相の自由エネルギーと交わる温度で凝固が始る。ところが液体を急速に冷却したり、核生成を抑えて凝固させると平衡の凝固点より低い温度においても液体状態を保つことが可能である。このような状態を**過冷却液体 (undercooled or supercooled liquid)** という。さらに温度を下げると低温相の自由エネルギーと交差し、ここで低温相と液相とが平衡を保つことが可能である。このように最も安定な状態ではないが、自由エネルギーが一致するという平衡条件を満たすことを**準安定平衡 (metastable equilibrium)** とよぶ。これはめったに起こらない珍しい現象ではなく、金属材料でなじみの深い Fe-Fe<sub>3</sub>C 系では通常の冷却速度で実現される。

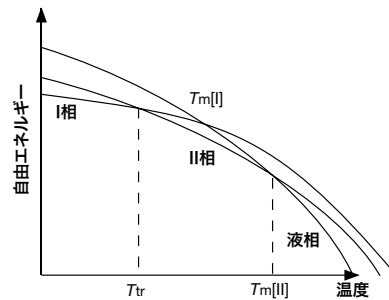


図 8.2 準安定平衡を含んだ系の模式図。  $T_{tr}$  は I  $\rightarrow$  II の同素変態、  $T_m[I]$  は I 相の準安定凝固点、  $T_m[II]$  は II 相の平衡凝固点をそれぞれ表す。

### 8.6 一元系の相図

温度と圧力の変化に伴う H<sub>2</sub>O の相図は図 8.3 のようになる。ここで化学種は H<sub>2</sub>O の 2 種であるが、その間には化学反応式  $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$  が存在す

るので、その独立な成分の数は1となる。成分のこのような数え方は、酸化物を含んだ系では頻繁に出会う。

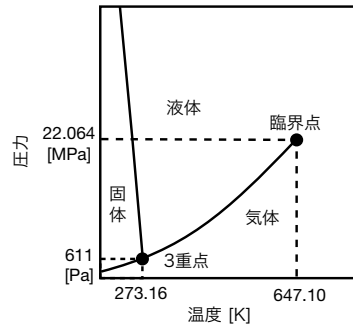


図 8.3 H<sub>2</sub>O の圧力-温度線図 ( $p - T$  diagram).

一元系でのギブスの相律は

$$f = 3 - m \quad (8.21)$$

となる。全体が均一な1相のときは、 $m = 1$ より $f = 2$ となり、温度と圧力の2変数を独立に変えることができる。領域の境界は曲線となる。この曲線上では2相の共存が可能であり、**2相共存曲線**という。2相が共存する温度-圧力では、 $f = 3 - 2 = 1$ となり自由度が1で、温度を決めれば圧力が決まるという関係が成立する。逆に言えば、圧力を決めてしまうと、液相と固相が共存する温度が決まってしまうことを意味する。3相が共存する $m = 3$ の時には $f = 0$ となり図のように**3重点 (triple point)**となる。

2相共存曲線には3重点で終わるものと、途中で途切れるものがある。液体と気体を比べれば、理想気体の状態方程式からも分かる通り、その差は密度だけである。共存曲線に添って高温、高圧にすると、その差は次第になくなりついには区別がつかなくなる。ここで共存曲線は途切れることになる。この点を**臨界点 (critical point)**といい、それよりも高温、高圧の状態を**超臨界状態**という。

A,Bの2相が平衡している2相共存曲線の変化量はクラウジウス-クラペイ



ロン (Clausius-Clapeyron) の式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (8.22)$$

で求められる。この式は、温度・圧力が微小変化した場合のギブスの自由エネルギー変化

$$dG = -SdT + Vdp \quad (8.23)$$

と、2相平衡でのギブスの自由エネルギーが等しい条件、

$$-S_A dT + V_A dp = -S_B dT + V_B dp \quad (8.24)$$

より求まる。dp/dT は  $p-T$  相図の曲線の傾きである。融解ではエントロピー変化は正であり、一般の金属の融解では体積が上昇するので、 $p-T$  相図での傾きは正であり、圧力上昇にもなって融点は上昇する。水の場合は、体積変化は負であるので、圧力上昇にもなって融点は低下する。

## 8.7 核生成と界面形状

### 8.7.1 均質核生成と核生成頻度

1次相転移を示す高温相から低温相が、下地がないところで均質にできる現象を**均質核生成 (homogeneous nucleation)**と呼ぶ。核生成は表面エネルギー  $\sigma$  の自由エネルギーへの寄与があることから駆動力 (driving force) を必要とする。

半径  $r$  の球状の萌芽 (embryo) ができる液滴モデル (droplet model) での自由エネルギー変化は

$$\Delta G = \Delta G_v 4\pi r^3/3 + 4\pi r^2 \sigma \quad (8.25)$$

で与えられる。駆動力  $\Delta G_v$  は自由エネルギー変化のマイナスであるので、始状態 (II相) から終状態 (I相) との差として、

$$\Delta G_v = G_I - G_{II} = \Delta H - T\Delta S \quad (8.26)$$

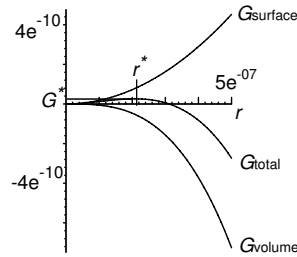


図 8.4 球状核の生成と自由エネルギー変化

ここで  $\Delta H$  はエンタルピー変化,  $\Delta S$  はエントロピー変化,  $T$  は温度を表す. 潜熱  $H_{tr} = H_{II} - H_I = -\Delta H$  の定義とは符号が逆になっていることに注意して,  $T = T_{tr}$  で  $\Delta G = 0$  よりエントロピー変化は

$$\Delta S = -\frac{H_{tr}}{T_{tr}} \quad (8.27)$$

である. 温度が下がっても  $\Delta S, H_{tr}$  が一定と仮定すると

$$\Delta G_v = -H_{tr} + T \frac{H_{tr}}{T_{tr}} = -\frac{H_{tr} \Delta T}{T_{tr}} \quad (8.28)$$

が得られる.

自由エネルギーは図 8.4 に示したように, 越えなければならないエネルギー障壁をもつ. **臨界半径 (critical radius)  $r^*$**  は  $dG/dr = 0$  より

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma T_{tr}}{H_{tr} \Delta T} \quad (8.29)$$

となる. ここで最後の式への変形には (8.28) 式を用いた. このときの**エネルギー障壁 (energy barrier or activation barrier  $G^*$ )** は

$$G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 T_{tr}^2}{(H_{tr} \Delta T)^2} \quad (8.30)$$

である.

Cu の凝固の場合に具体的にどのような値になるかを見ておく. Cu の融点は 1356 K, 表面エネルギーは  $1.44 \times 10^2 \text{ erg/cm}^2$ , 融解潜熱は  $1.88 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3$  である. 図 8.4 は過冷度が 100K とした場合の核半径と自由エネルギーの関係

である.

固液変態において曲率が負, つまり液相側に曲率中心がある場合は加熱 (over heating) が可能となる. 通常は融解が表面から起こるため, 加熱は観測されない.

核生成頻度  $I$  はこの臨界核の平衡分布とそこへさらに一個の原子が加わる確率  $Z$  から求めることができる. すると

$$I = N_n^* Z \quad (8.31)$$

$N_n^*$  は核の平衡分布で

$$N_n^* \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (8.32)$$

である. また, 液体から核のなかへ原子が入る活性化エネルギーを  $\Delta G_d$  とすると

$$I \propto \exp\left(-\frac{(\Delta G^* + \Delta G_d)}{kT}\right) \quad (8.33)$$

となる. 定性的には核生成頻度関数は  $\exp(-1/T\Delta T^2)$  と  $\exp(-1/T)$  とで変化する関数の積となっている. ここから考えられる **TTT 図 (Time-Temperature-Transformation diagram)** は図 8.5 のようであり, 固々変態においては核のなかへ原子が入る拡散過程が遅い場合には, 容易に高温相が低温まで凍結される. 固液変態においても急冷によって液体構造を凍結することが可能であることを示唆している. 純物質では観測されていないが, 合金系によっては急冷凝固によって液体状の結晶構造を有する非晶質 (amorphous) 金属が得られることが知られている.

### 8.7.2 不均質核生成

現実の凝固過程においては均質核生成の起こる可能性はほとんどない. 例えば, るつぼの壁面や溶湯中の不純物粒子などから核生成を起こす. これを**不均質核生成 (inhomogeneous nucleation)** という. この様子を見ておく.

ここで重要となるのが表面張力である. 図 8.6 は下地 (substrate:s) の上に固体の核 (crystal:c), 溶湯 (liquid:l) があるとする. それぞれの界面エネルギーを添え字にして表示している. 接触角 (contact angle) $\theta$  とすると, このエネル

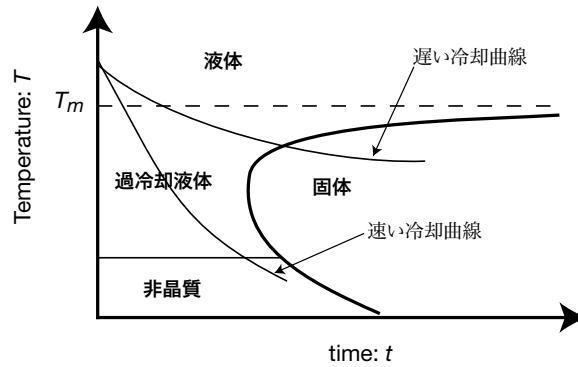


図 8.5 1 次相変態での模式的な TTT 図.  $T_m$  は固液変態の融点 (melting temperature) を示す.

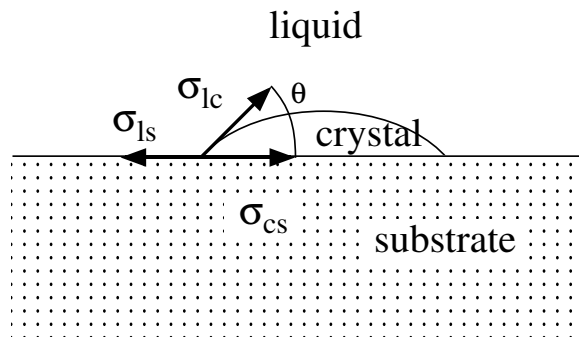


図 8.6 不均質核生成の場合の界面エネルギーと接触角の関係

ギーはバランス条件

$$\sigma_{ls} = \sigma_{cs} + \cos \theta \sigma_{lc} \quad (8.34)$$

をみます. 体積と表面積の自由エネルギーへの寄与は, 均質核生成の場合に加えて

$$\Delta G_{\text{hetero}} = \Delta G_{\text{homo}} f(\theta) = (\Delta G_v 4\pi r^3 / 3 + 4\pi r^2 \sigma_{lc}) \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (8.35)$$

となる (Appendix 参照).

この関数は  $\theta$  が小さいとき、つまり結晶と下地がよく濡れ (wet) しているときには非常に小さな値をとる。臨界半径は変わらないが、臨界エネルギーは非常に小さくなり、核生成が容易になる。

### 8.7.3 固液界面形状 (Jackson model)

熱平衡的に、結晶とその融液との界面はどのような形状になるのか。フラットな界面を smooth surface あるいは facet とよび、荒れた界面を rough surface あるいは non-facet とよぶ。成長界面がどちらをとるかは Jackson が示した単純なモデルから理解できる。

彼は界面を一層のレイヤーとして考え、レイヤーへの原子の配置を議論している。したがって、原子のエネルギーは横方向の隣接する原子間の相互作用だけを考える。  $N$  個の界面サイトに  $N_A$  個の固相原子がばらまかれていると、界面のエンタルピー増加は隣に原子がないためにその分だけエネルギーが上昇していると考え、one layer の隣接原子数を  $Z_S$  とすると、隣接サイトに固化した原子が来る確率は

$$\left(\frac{N - N_A}{N}\right) Z_S \quad (8.36)$$

固体のボンド総数は、固化した原子数が  $N_A$ 、ボンドあたりの結合エネルギー  $\epsilon$  をかけて、

$$\Delta H = N_A \left(1 - \frac{N_A}{N}\right) Z_S \epsilon \quad (8.37)$$

となる。エントロピーの変化は  $N$  個のサイトに  $N_A$  個の原子を配置するエントロピーであるから、場合の数は

$$W = \frac{N!}{N_A!(N - N_A)!} \quad (8.38)$$

である。ボルツマンの関係  $S = k_B \ln W$  にスターリング近似 (Stirling's approximation)  $\ln N! = N \ln N - N$ 、充填率  $\gamma = N_A/N$  を使えば

$$\Delta S = -k_B N \{(1 - \gamma) \ln(1 - \gamma) + \gamma \ln \gamma\} \quad (8.39)$$

となる。原子の結合数  $Z_c$  と一原子当たりの潜熱  $L_0$  との関係を

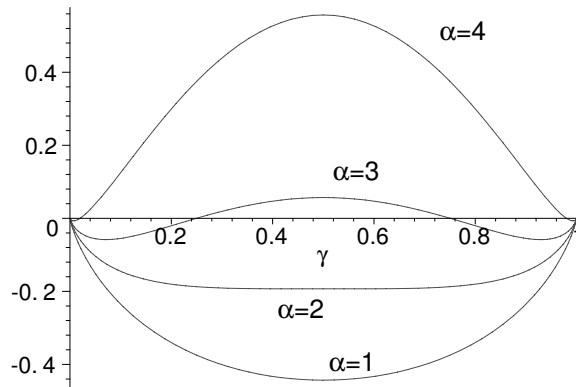


図 8.7 格子点の充填率による界面の自由エネルギー変化

$$L_0 = Z_c \epsilon \quad (8.40)$$

と仮定すると、界面の自由エネルギーは

$$\frac{\Delta G}{N k_B T_{tr}} = \alpha \gamma (1 - \gamma) + \{(1 - \gamma) \ln(1 - \gamma) + \gamma \ln \gamma\} \quad (8.41)$$

$$\alpha = \frac{L_0}{k_B T_{tr}} \frac{Z_s}{Z_c} \quad (8.42)$$

となる。規格化した自由エネルギーを占有率に対して、種々の  $\alpha$  でプロットすると図 8.7 となる。これから  $\alpha$  値が 2 より小さいときには荒れた界面となり、大きいときにはフラットな界面となることが読み取れる。

## 文 献

- KurzFisher) W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 1984, Switzerland.  
 Chalmers) Bruce Chalmers, *Principles of Solidification*, John Wiley & Sons, Inc., 1964, New York. 「金属の凝固」 岡本平, 鈴木章共訳, 丸善株式会社, 1971.  
 Flemings) Merton C. Flemings, *Solidification Processing*, McGraw-Hill, 1974, New York.

## .1 不均質核生成の濡れ角の影響

$A$  をそれぞれの面積とすると

$$\Delta G_{\text{interface}} = A_{1c}\sigma_{1c} + A_{cs}\sigma_{cs} - A_{cs}\sigma_{1s} \quad (43)$$

$$\Delta G_{\text{interface}} = A_{1c}\sigma_{1c} + \pi R^2(\sigma_{cs} - \sigma_{1s}) \quad (44)$$

ここで  $R = r \sin \theta$ ,

$$\sigma_{1c} = \sigma_{cs} + \sigma_{1s} \cos \theta \quad (45)$$

を使えば,

$$\Delta G_{\text{interface}} = A_{1c}\sigma_{1c} - \pi R^2 \cos \theta \sigma_{1s} \quad (46)$$

となる. 結晶の全エネルギーは

$$\Delta G_{\text{interface}} = \Delta G_{\text{volume}} + \Delta G_{\text{interface}} = v_c \Delta G_v + (A_{1c} - \pi R^2 \cos \theta) \sigma_{1s} \quad (47)$$

ここで結晶の体積  $v_c$  は円積分を使って,

$$v_c = \frac{\pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{3} \quad (48)$$

と求まる. 球面の部分面積は

$$A_{1c} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (49)$$

であるから, 最終的に

$$\Delta G_{\text{hetero}} = \Delta G_{\text{homo}} f(\theta) = (\Delta G_v 4\pi r^3 / 3 + 4\pi r^2 \sigma_{1c}) \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (50)$$

となる. ここで

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (51)$$

である.