

溶融合金の過剰粘度と合金成分の相互作用について\*

飯田 孝道\*\*・上田 満\*\*\*・森田善一郎\*\*

On the Excess Viscosity of Liquid Alloys and the Atomic Interaction of Their Constituents

Takamichi IDA, Mitsuru UEDA, and Zen-ichiro MORITA

Synopsis:

An expression describing the excess viscosity of liquid binary alloys has been derived by use of some basic physical quantities, in order to estimate the viscosities of liquid alloys which are considered to be one of the most important properties in metallurgical processes, as follows;

$$\Delta\eta = (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \left[ -\frac{5 x_1 x_2 (\sigma_1 - \sigma_2)^2}{x_1 \sigma_1^2 + x_2 \sigma_2^2} + 2 \left\{ \sqrt{1 + \frac{(x_1 x_2 \sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})^2}{(x_1 \sqrt{m_1} + x_2 \sqrt{m_2})^2}} - 1 \right\} - \frac{0.12 x_1 x_2 \Delta u}{kT} \right]$$

where,  $\Delta\eta$ : excess viscosity ( $cP$ ),  $x$ : atomic fraction ( $x_1 + x_2 = 1$ ),  $\eta$ : viscosity of pure liquid metal,  $\sigma$ : diameter of the sphere (ionic radius after Pauling),  $m$ : atomic mass ( $m = M/N_0$ ,  $M$ : atomic weight,  $N_0$ : Avogadro number),  $\Delta u$ : interchange energy ( $\Delta H = x_1 x_2 N_0 \Delta u$ ,  $\Delta H$ : integral enthalpy of mixing),  $k$ : Boltzmann constant,  $T$ : absolute temperature. And the subscripts 1 and 2 refer to the components.

In the square bracket of the above equation, the first and the second terms show hard part and the third term represents soft part of friction constant for viscous movements.

Values calculated from the above equation for the excess viscosity of various liquid binary alloys coincided qualitatively with their experimental data, and in particular, for regular or nearly regular solutions, an excellent agreement has been found between those calculated and experimentally observed.

1. 緒 言

金属製錬における金属、非金属元素の物理的および化学的挙動は原子間の相互作用によつて決定される。そのような相互作用を表わすパラメータとして、熱力学では活量係数や相互作用パラメータなどの概念が導入され金属製錬の重要な基礎となつている。

最近、溶融合金に関する物性的研究が急速に発展し、なかでも粘性については、主として純金属を中心に、従来物理学的不いしは冶金学的立場から多くの研究がなされてきた。その結果“粘性は溶湯の流動性を支配するのみならず、製錬工程における各種元素の物理的、化学的挙動を支配する因子である”とされ冶金プロセスを考察する上でも重要視されるようになった。

さて言うまでもなく粘性は非平衡状態で定義されている物理量であり、その理論的取扱いはおかれて発達したように思われる。そのためか溶融合金、特に合金の粘性に関し統一の見解を与えるような成果はほとんどなく、このような意味において溶融合金および合金の粘性についての研究はまだ不十分であるといえるであろう。たとえば粘性は原子間の相互作用を反映した物性であるとされながらも、熱力学で導入されている相互作用たとえば前述の活量係数や相互作用パラメータなどどのような関係にあるかを定量的に評価する試みすらもこれまでに何もなくなされていない。

そこで本研究では、溶融合金の粘性からそれら成分原子間の相互作用を定量的にかつ容易に評価するとともに粘性と熱力学的諸量とを結びつけるための手がかりを得

\* 昭和 50 年 10 月 本会講演大会にて発表 昭和 50 年 1 月 20 日 受付 (Received Nov. 20, 1975)

\*\* 大阪大学工学部 工博 (College of Engineering, Osaka University, Yamada-kami Suita 565)

\*\*\* 大阪大学工学部 (College of Engineering, Osaka University)

ることを目的として、溶融合金成分の原子間相互作用を端的に表わすと思われる過剰粘度 (excess viscosity)\* を考え、それを支配する主要な因子を明らかにするとともにそれに基づいて 2 元系溶融合金の過剰粘度を少数の基本的パラメータで定式化した。

## 2. 溶融合金の粘性に関する従来の理論的研究の検討

溶融合金の粘度は、基本的には純金属の場合と同様に、一般的な統計力学理論から導出された式により計算できるはずである。事実そのような立場からの試みもなされており、注目すべき結果が報告されているが<sup>1)</sup>、そのような立場に立てば可能な限り近似を導入せず理論的に厳密に取扱わねばならないので計算は複雑になり、また現在のところいくつかの仮定が置かれている。

本報告ではこのような問題点を考慮し、上述のように純統計力学的な取扱いとはかなり異なつた立場、すなわち現象論的立場から溶融合金の粘度に関する考察を行なうことにする。溶融合金も含めた 2 元系溶液の粘度を現象論的立場から求める試みもこれまで既にくつかなされている。たとえば古くは KENDALL<sup>2)</sup> によつて次式が提出されている。

$$\log \phi = x_1 \log \phi_1 + x_2 \log \phi_2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで  $\phi$  は溶液の流動度 \*\*、 $x_1$ 、 $x_2$  は成分 1、2 のモル分率 ( $x_1 + x_2 = 1$ )、 $\phi_1$ 、 $\phi_2$  は成分 1、2 の流動度である。式(1)を吟味すると、この式から計算される過剰粘度は常に負となるので、式(1)は過剰粘度が正であるような系に対しては矛盾し一般的には成立しない。その後もいくつかの式が提出されているが<sup>3)</sup>、最近では MOELWYN-HUGHES のテキスト<sup>4)</sup> で報告されている次式がしばしば引用されている<sup>5)6)</sup>。

$$\eta = (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \left( 1 - 2x_1 x_2 \frac{\Delta u}{kT} \right) \dots \dots \dots (2)$$

ここで  $\eta$  は 2 元系溶液の粘度、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$  は成分 1、2 の粘度、 $\Delta u$  は交換エネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。交換エネルギーは混合熱を  $\Delta H$  とすれば、

$$x_1 x_2 N_0 \Delta u = \Delta H \dots \dots \dots (3)$$

で与えられる。ここで  $N_0$  はアボガドロ数である。式

\* 過剰粘度 (excess viscosity) を  $\Delta \eta$  とすれば、 $\Delta \eta$  は次式によつて定義されている。

$$\Delta \eta = \eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2)$$

ここで  $\eta$  は溶液 (合金) の粘度、 $x_1$ 、 $x_2$  は成分 1、2 のモル分率、 $\eta_1$ 、 $\eta_2$  は成分 1、2 の粘度である。すなわち  $\Delta \eta$  は成分 1、2 の粘度の加成性からの偏位を表わす。

\*\* 流動度は粘度の逆数として定義されている。すなわち溶液の粘度を  $\eta$  とすれば、 $\phi = 1/\eta$  で与えられる。

Table 1. The excess viscosity ( $\Delta \eta$ ) and the integral enthalpy of mixing ( $\Delta H$ ) of various liquid binary alloys.

Alloys	$\Delta \eta$	$\Delta H$
Ag-Au	+	-
Ag-Sb	-	-
Al-Zn	-	+
Au-Cu	-	-
Bi-In	+	-
Cu-Sn	-	-
Bi-Sn	+	+
Hg-K	+	-
Mg-Sn	+	-
Pb-Sn	0	+
K-Na	-	+
Sn-Zn	-	+

(2) は大きな球状の粒子が粘度  $\eta$  を有する連続体の中を運動するものと仮定して導かれたものである。しかし溶融合金に対しても式(2)は実測値とよく一致する場合がある<sup>5)6)</sup>。ところで溶融合金の特徴を捕えるには、各物性について構成成分の物性値の加成性からの偏位を意味する過剰量を考えるのが有用であろう。そこで式(2)を過剰粘度  $\Delta \eta$  の形で表現すると、

$$\Delta \eta = -2x_1 x_2 (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \frac{\Delta u}{kT} \dots \dots \dots (4)$$

が得られる。また式(3)の關係を用いると  $\Delta \eta$  は次のような単純の形で与えられる。

$$\Delta \eta = -2(x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \frac{\Delta H}{RT} \dots \dots \dots (5)$$

ここで  $R$  は気体定数である。式(5)によると、 $(x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2)$  は成分金属 1、2 の粘度の加成性を表わし常に正值をとるので、過剰粘度  $\Delta \eta$  の符号は単に混合熱  $\Delta H$  の符号だけで決定されることになる。そこで式(5)を検討するために、Table 1 を作成した。同表の  $\Delta \eta$  および  $\Delta H$  は実測によるものである。同表からも明らかなように式(5)は定性的にさえ必ずしも成立しないことがわかる。すなわち実際には  $\Delta H$  が正 (吸熱反応) であるが  $\Delta \eta$  も正であり、また  $\Delta H$  が負 (発熱反応) であるにもかかわらず  $\Delta \eta$  が負である合金系もいくつかみられる。したがって混合熱は確かに過剰粘度を支配するパラメータではあるが、他にもいくつかの主要なパラメータがあるものと考えるをえない。

## 3. 2 元系溶融合金に対する過剰粘度の定式化

溶融金属・合金はイオンと伝導電子より構成されている。いま溶融金属・合金の中のあるイオンに着目すると、そのイオンは他のイオンからの力を受けながらブラウン運動を行なう。このような他のイオンから受ける力

は摩擦係数を用いて表わすことができる。そして摩擦係数は Stokes の法則などにより粘度と、また Einstein の関係などにより自己拡散係数と結びつけられる。よく知られているように、Stokes の法則は半径  $a$  の球状粒子が粘度  $\eta$  の流体中を運動するとき流体力学が適用できると仮定して導かれたものであり、摩擦係数を  $\zeta$  とすれば、 $\zeta = 6\pi\eta a$ 、すなわち  $\eta = \zeta/6\pi a$  で与えられる。

HELFAND<sup>7)</sup> によると摩擦係数  $\zeta$  は、

$$\zeta = \zeta^H + \zeta^S + \zeta^C \dots\dots\dots (6)$$

なる和の形で表わされる。ここで  $\zeta^H$  は剛体部摩擦係数、 $\zeta^S$  は柔軟部摩擦係数、 $\zeta^C$  は交錯摩擦係数と呼ばれている。すなわち  $\zeta^H$  は分子間の衝突による効果を、 $\zeta^S$  は衝突によらない効果を評価したものであり、また  $\zeta^C$  は  $\zeta^H$ 、 $\zeta^S$  にくらべてきわめて小さく実際には無視しうるとされている<sup>7)</sup>。

いま溶融合金の粘度  $\eta$  についても、イオン間の衝突による効果  $\eta^H$  と衝突によらない効果  $\eta^S$  とに分けて考えることができるものとし、またそれぞれ ( $\eta^H$ ,  $\eta^S$ ,  $\zeta^H$ ,  $\zeta^S$ ) の間に Stokes の法則に類似した関係式が成立するものと仮定する。すなわちこの仮定は次式のように示される。

$$\left. \begin{aligned} \eta^H &= \zeta^H / (nr)^H \\ \eta^S &= \zeta^S / (nr)^S \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

ここで  $n$  は定数、 $r$  は長さの次元を有し、2~4Å 程度の大きさをもつた量であろうと考えられる。Appendix 1)

3.1  $\eta^H$  の評価

剛体球の衝突に基づく摩擦係数  $\zeta^H$  は、次式で与えられている<sup>7)</sup>。

$$\zeta^H = \frac{8}{3} \rho \sigma^2 g(\sigma) \sqrt{\pi m k T} \dots\dots\dots (8)$$

ここで  $\rho$  は数密度、 $\sigma$  は剛体球の直径 (diameter of the

sphere; radius of the exclusion sphere),  $g(\sigma)$  は  $\sigma$  の位置における動径分布関数 (contact radial distribution function),  $\pi$  は円周率、 $m$  は原子の質量である。

式(7), (8)から  $\eta^H$  は

$$\eta^H = \frac{8}{3} \frac{1}{(nr)^H} \rho \sigma^2 g(\sigma) \sqrt{\pi m k T} \dots\dots\dots (9)$$

となる。式(9)を基にして等温における過剰粘度を考えると、直観的であるが、 $\sigma$  と  $m$  がイオン間の衝突に基づく過剰粘度を支配する主要な因子であろうと推定される。すなわち融点の比較的近傍では  $\rho$  と  $g(\sigma)$  は工業的に重要な金属についてほぼ同程度の値であり、Appendix 2) 加成性からの偏位は小さいものと思われる。一方  $\sigma$  と  $m$  は金属の種類によつてかなり異なっており、加成性からの偏位も大きいものと考えられる。また式(9)における各因子の物理的な意味およびそれらに対する数学的な形 ( $\sigma^2$  における 2 乗、 $\sqrt{m}$  における平方根) からも、 $\sigma$  と  $m$  が衝突に基づく過剰粘度  $\Delta\eta^H$  を決定する主因子であろうと推定される。

(1)  $\sigma$  の過剰粘度に対する寄与  $\Delta\eta^H_\sigma$  に関する考察

式(9)において  $\sigma$  以外の因子を金属の種類によらず一定とする。すなわち

$$\frac{8}{3} \frac{1}{(nr)^H} \rho g(\sigma) \sqrt{\pi m k T} = \frac{4}{3} \frac{1}{(nr)^H} \rho g(\sigma) \sqrt{\frac{m k T}{\pi}} \cdot 2\pi = \text{const.} = 2\pi K_\sigma \dots\dots\dots (10)$$

そのような成分金属 1, 2 より構成されている 2 元系溶融合金の粘度を考え、その中でイオン間の衝突による効果  $\eta^H$  を求めてみよう。その溶融合金は適当な数密度を有し、また溶融合金を構成している成分金属 1, 2 のイオンは全く無秩序に分布しているものとすれば、それぞれのイオンが衝突するときの断面積および衝突の確率を

Table 2. Relationship between the excess viscosity of various liquid binary alloys and difference in the ionic radii (after Pauling) between components. (\* : The signs of the excess viscosity and the integral enthalpy of mixing change with composition).

Alloys	$\Delta\sigma(\text{Å})$	$\Delta\eta$	$\Delta H$	Alloys	$\Delta\sigma(\text{Å})$	$\Delta\eta$	$\Delta H$
Au-Sn	0.66	-	-	Pb-Sb	0.22	-	+, -*
Ag-Sb	0.64	-	-	Mg-Pb	0.19	+, -*	-
Ag-Sn	0.55	-	-, +*	Na-Hg	0.15	+	-
Al-Cu	0.46	-	-	Al-Mg	0.15	+	-
Au-Cu	0.46	0, -	-	Cd-Pb	0.13	-	+
K-Na	0.38	-	+	Pb-Sn	0.13	0	+
Cd-Sb	0.35	-	+, -*	Sb-Bi	0.12	-	+
Cu-Sb	0.34	-	-	Ag-Au	0.11	+	-
Ag-Cu	0.30	-	+	Fe-Ni	0.10	-, +*	-
Hg-In	0.29	-, +*	-	In-Bi	0.07	+	-
Cu-Sn	0.25	-	-	Mg-Sn	0.06	+	-
Al-Zn	0.24	-	+	In-Pb	0.03	-	+
Cd-Bi	0.23	-	+	Sn-Zn	0.03	-	+
K-Hg	0.23	+	-	Sn-Bi	0.03	+	+

考えることによつて、

$$\eta_{\sigma}^H = 2\pi K_{\sigma} \left\{ x_1^2 \sigma_1^2 + 2x_1 x_2 \left( \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 + x_2^2 \sigma_2^2 \right\} \dots\dots\dots (11)$$

が得られる。したがつて、いまの場合の粘度の加成性を  $\eta_{\sigma}^H \cdot \text{add.}$  で表わすと、 $\Delta\eta_{\sigma}^H$  は定義より

$$\begin{aligned} \Delta\eta_{\sigma}^H &= \eta_{\sigma}^H - \eta_{\sigma}^H \cdot \text{add.} = 2\pi K_{\sigma} \left[ \left\{ x_1^2 \sigma_1^2 + 2x_1 x_2 \left( \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + x_2^2 \sigma_2^2 \right\} - (x_1 \sigma_1^2 + x_2 \sigma_2^2) \right] = -\pi K_{\sigma} x_1 x_2 (\sigma_1 - \sigma_2)^2 \\ &= -\pi K_{\sigma} x_1 x_2 (\Delta\sigma)^2 \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

となる。したがつて成分金属 1, 2 の剛体球の直径の差 ( $\sigma_1 - \sigma_2 = \Delta\sigma$ ) が大きいほど、過剰粘度は負に偏位することになる。なお次のように考えても式(2)と同様な結果が得られる。

$$\begin{aligned} \Delta\eta_{\sigma}^H &= \eta_{\sigma}^H - \eta_{\sigma}^H \cdot \text{add.} = 2\pi K_{\sigma} \{ (x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2)^2 \\ &\quad - (x_1 \sigma_1^2 + x_2 \sigma_2^2) \} = -2\pi K_{\sigma} x_1 x_2 (\Delta\sigma)^2 \dots\dots (13) \end{aligned}$$

式(12), (13)の関係を検討するため、いくつかの合金系について、 $\Delta\sigma$  と  $\Delta\eta$  との関係を Table 2 に示した。ここで  $\sigma$  には Pauling のイオン半径を、 $\Delta\eta$  は実測によるものを、そして参考として  $\Delta H$  も示した。同表から明らかのように  $\Delta\sigma$  の値が大きいと  $\Delta\eta$  は負であり、 $\Delta\sigma$  が小さいと  $\Delta\eta$  は正である場合が多い。この結果によると、その臨界値は  $\Delta\sigma \approx 0.22 \sim 0.23(\text{A})$  である。すなわち  $\Delta\sigma$  が臨界値より大きい場合には、 $\Delta H$  の符号にかかわらず  $\Delta\eta$  は負となり、一方  $\Delta\sigma$  が臨界値より小さい場合には、 $\Delta\eta$  と  $\Delta H$  の符号は正負反対になるものが多い。このように  $\sigma$  は  $\Delta\eta$  に対する重要なパラメータであり、同表から溶融合金の特徴である  $\Delta\eta$  を定性的に推定することができる。

次に実際の計算に対して簡便なように式(12)を書きかえてみよう。

$$\Delta\eta_{\sigma}^H = -\pi K_{\sigma} (x_1 \sigma_1^2 + x_2 \sigma_2^2) \frac{x_1 x_2 (\Delta\sigma)^2}{(x_1 \sigma_1^2 + x_2 \sigma_2^2)} \dots\dots (14)$$

上式の  $\pi K_{\sigma} (x_1 \sigma_1^2 + x_2 \sigma_2^2)$  は組成に対して直線的に変化し、 $\sigma$  以外の因子を一定とした場合の粘度  $\eta^H$  の加成性を表わすものと考えることができる。そこで、いまそれを成分金属の粘度  $\eta_1, \eta_2$  の加成性によつて次のように表現してみる。

$$\pi K_{\sigma} (x_1 \sigma_1^2 + x_2 \sigma_2^2) = \alpha (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \dots\dots\dots (15)$$

ここで、  $\alpha = \frac{\pi K_{\sigma} (x_1 \sigma_1^2 + x_2 \sigma_2^2)}{x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2}$

$\alpha$  は一般的には合金の種類および組成の関数である。このようにして式(14), (15)から

$$\Delta\eta_{\sigma}^H = -\alpha (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \frac{x_1 x_2 (\Delta\sigma)^2}{(x_1 \sigma_1^2 + x_2 \sigma_2^2)} \dots\dots\dots (16)$$

が導かれる。

(2)  $m$  の過剰粘度に対する寄与  $\Delta\eta_m^H$  に関する考察式(9)において、原子の質量  $m$  以外の諸量を金属の種類によらず一定とする。すなわち

$$\frac{8}{3} \frac{1}{(nr)^H} \rho \sigma^2 g(\sigma) \sqrt{\pi kT} = \text{const.} = K_m \dots\dots (17)$$

とすれば、合金の  $\eta^H$  に対する  $m$  の効果  $\eta_m^H$  は

$$\eta_m^H = K_m \sqrt{x_1 m_1 + x_2 m_2} \dots\dots\dots (18)$$

で与えられるものと考えられる。一方この場合の粘度の加成性を  $\eta_m^H \cdot \text{add.}$  で表わせば、それは次式で与えられる。

$$\eta_m^H \cdot \text{add.} = K_m (x_1 \sqrt{m_1} + x_2 \sqrt{m_2}) \dots\dots\dots (19)$$

前述の場合と同様に、実際の粘度計算に便利ないように式(19)を成分金属の粘度の加成性によつて表わす。すなわち

$$K_m (x_1 \sqrt{m_1} + x_2 \sqrt{m_2}) = \beta (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \dots\dots\dots (20)$$

ここで、  $\beta = \frac{K_m (x_1 \sqrt{m_1} + x_2 \sqrt{m_2})}{x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2}$

そうすれば  $\Delta\eta_m^H$  は式(18)~(20)より、次のごとく導かれる。

$$\begin{aligned} \Delta\eta_m^H &= \eta_m^H - \eta_m^H \cdot \text{add.} = \beta (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \\ &\quad \left\{ \sqrt{1 + \frac{x_1 x_2 (\Delta m)^2}{(x_1 \sqrt{m_1} + x_2 \sqrt{m_2})^2}} - 1 \right\} \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

式(21)によると  $m$  の  $\Delta\eta$  に対する効果は、 $\sigma$  の場合とは逆に、成分金属のイオンの質量  $m$  が異なるほどに正に偏位することになる。ところで一般的には成分金属 1 と 2 はイオンの直径および質量ともに異なっている。そこで、ここでは  $\Delta\eta^H$  は  $\sigma$  からの効果  $\Delta\eta_{\sigma}^H$  と  $m$  からの効果  $\Delta\eta_m^H$  との和で与えられるものとする。しかし、より厳密に考えると、 $\Delta\eta^H$  はこのように単純に  $\Delta\eta_{\sigma}^H$  と  $\Delta\eta_m^H$  とに分離でき、それぞれの和で与えられるものかどうかは明確ではない ( $\sigma$  の  $\Delta\eta^H$  に対する効果は  $m$  に無関係で、また  $m$  の  $\Delta\eta^H$  に対する効果は  $\sigma$  に無関係であるかどうかは明らかではない)。すなわち、 $\Delta\eta^H = \Delta\eta_{\sigma}^H + \Delta\eta_m^H$  と記述することに対して何らかの補正項が必要であろうと推定されるが、その補正項を定量的に評価することは困難なので、それは ( $\Delta\eta_{\sigma}^H + \Delta\eta_m^H$ ) に対して十分小さいものと仮定して無視することにする。そうすればイオン間の衝突に基づく過剰粘度への効果  $\Delta\eta^H$  は、

$$\begin{aligned} \Delta\eta^H &= \Delta\eta_{\sigma}^H + \Delta\eta_m^H = (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \left[ -\frac{\alpha x_1 x_2 (\Delta\sigma)^2}{(x_1 \sigma_1^2 + x_2 \sigma_2^2)} \right. \\ &\quad \left. + \beta \left\{ \sqrt{1 + \frac{x_1 x_2 (\Delta\sqrt{m})^2}{(x_1 \sqrt{m_1} + x_2 \sqrt{m_2})^2}} - 1 \right\} \right] \dots\dots (22) \end{aligned}$$

と定式化される。

### 3.2 $\eta^S$ の評価

粘度について、イオン間の衝突によらない効果  $\eta^S$  は

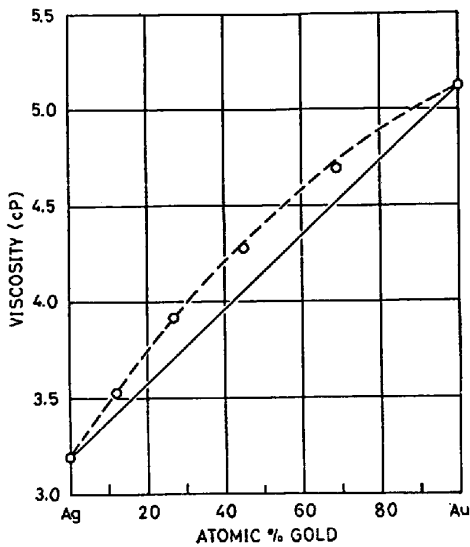


Fig. 1. Viscosities of Ag-Au alloys at 1100°C. The plots represent experimental values. The dashed curve shows calculated values from eq. (25).

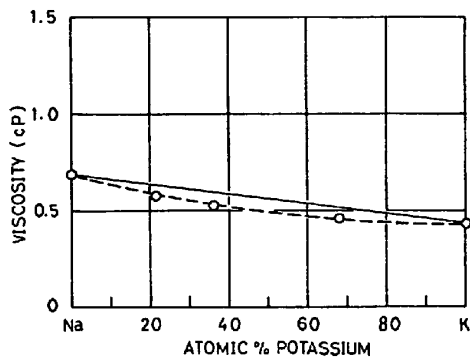


Fig. 2. Viscosities of Na-K alloys at 104°C. The plots represent experimental values. The dashed curve shows calculated values from eq. (25).

異種原子間 (またはイオン間) ポテンシャルの“柔らかい”部分に関係する項であるが、現在のところ、異種原子 (イオン) 間ポテンシャルに関する知識はまだ不十分である。したがってそのような立場から、 $\Delta\eta^S$  を簡単なパラメータによつて表わすことは困難であろう。

そこで  $\eta^S$  を別の立場から考えることにしよう。Woolwyn-Hughes の式 (Wの式と略す)、すなわち式 (2) はある大きさの粒子が粘度  $\eta$  を有する液体中を運動するものとして導出されたものであるが、液体を構成している粒子の大きさを無視しているので、運動している粒子が周囲の他の粒子と衝突するという現象をまったく考慮していない。そこで、いまイオン間ポテンシャルの傾きを平均化しポテンシャルはイオン間距離によらず一定とす

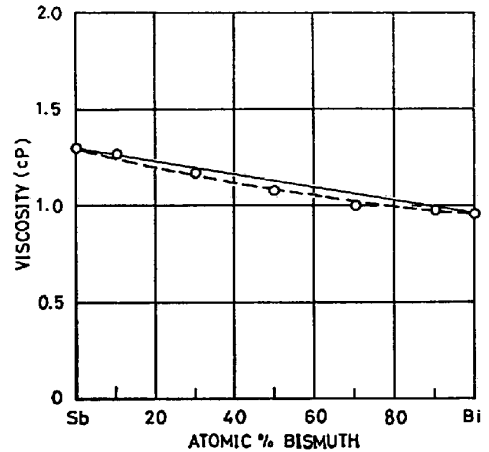


Fig. 3. Viscosities of Sb-Bi alloys at 700°C. The plots represent experimental values. The dashed curve shows calculated values from eq. (25).

れば、すなわち一様な粘性力が働いている空間をイオンが運動するものとすれば、 $\eta^S$  はイオン間の衝突による効果であるから  $\eta^S$  は式 (2) (過剰粘度の形で表わせば式 (4)) のような形で記述できるものと考えられる。このように考えると、式 (2) は  $\eta^S$  のみを評価しているように推定されるが、Wの式は既に述べたように実測値とよく一致する場合もあり、衝突による効果もある程度含まれていることも考えられる。金属については、近似的ではあるが、相応状態の原理が成り立つことが知られているので Appendix 3)、金属の種類によらず  $\Delta\eta$  に対して  $\Delta\eta^H$  の占める割合が一定とすれば、次式が成り立つ。

$$\Delta\eta^S = -2\gamma(x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \frac{x_1x_2 du}{kT} \dots\dots\dots (23)$$

すなわち

$$\Delta\eta^S = -2\gamma(x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (24)$$

ここで  $\gamma$  は、 $0 \leq \gamma \leq 1$  の値を有し、相応状態の原理が成り立てば金属の種類によらず一定の値となるはずである。(以上述べたことを式で示す。  $\Delta\eta_W = \Delta\eta^S + a\Delta\eta^H$ 、ここで  $\Delta\eta_W$  は W の式により与えられている  $\Delta\eta$  の値、 $a$  は  $0 \leq a \leq 1$  の定数。また  $\Delta\eta^H$  は  $\Delta\eta^H = a\Delta\eta^H + b\Delta\eta^H$  ……、ここで  $b$  は  $0 \leq b \leq 1$  の定数。相応状態の原理より、 $a\Delta\eta^H = c\Delta\eta_W$ 、 $c$  は  $0 \leq c \leq 1$  の定数。この式と最初の式から、 $\Delta\eta^S = (1-c)\Delta\eta_W$  が得られる。ここで  $1-c = \gamma$  とおけば、 $\Delta\eta^S = \gamma\Delta\eta_W$  が得られる。)

### 3.3 未知の関数 $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ の決定

前述の結果をまとめると、2元系溶融合金の過剰粘度は

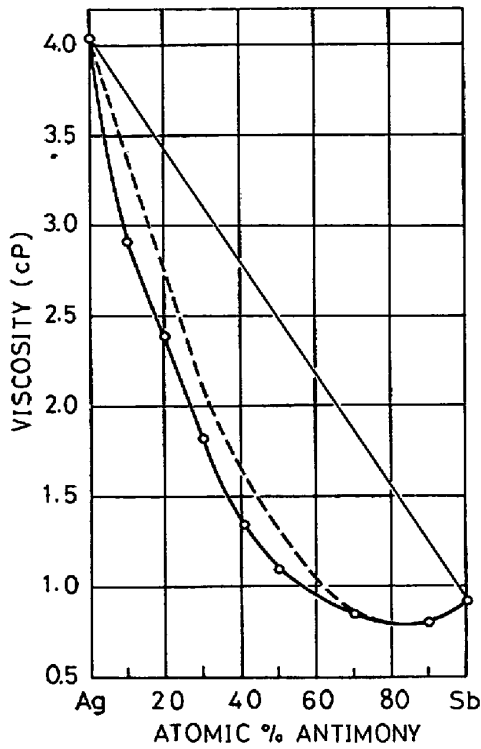


Fig. 4. Viscosities of Ag-Sb alloys at 1000°C.  
 —○— experimental values (T. IIDA, Z. MORITA, and S. TAKEUCHI: to be published.)  
 ----- calculated from eq. (27)

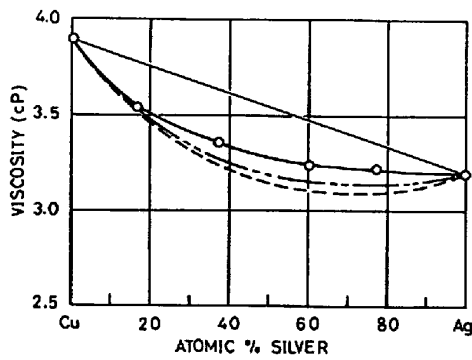


Fig. 5. Viscosities of Cu-Ag alloys at 1100°C.  
 —○— experimental values (E. GEBHARDT und G. WÖRWAG: Z. Metallk., 44 (1953), p. 358.)  
 ----- calculated from eq. (27)  
 -.-.-.- calculated from eq. (29)

$$\begin{aligned} \Delta\eta &= \Delta\eta^H + \Delta\eta^S = \Delta\eta_\sigma^H + \Delta\eta_m^H + \Delta\eta^S \\ &= (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \left[ -\frac{\alpha x_1 x_2 (\Delta\sigma)^2}{(x_1\sigma_1^2 + x_2\sigma_2^2)} \right. \\ &\quad \left. + \beta \left\{ \sqrt{1 + \frac{x_1 x_2 (\Delta\sqrt{m})^2}{(x_1\sqrt{m_1} + x_2\sqrt{m_2})^2}} - 1 \right\} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2\gamma x_1 x_2 \Delta u}{kT} \right] \dots\dots\dots (25) \end{aligned}$$

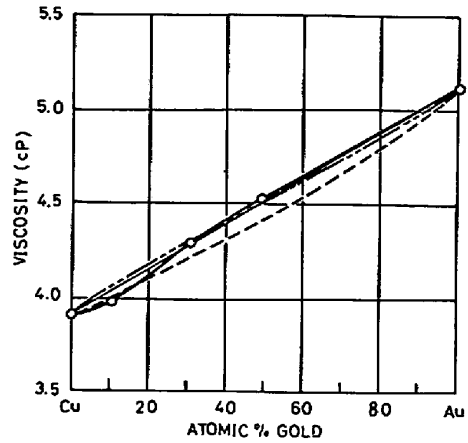


Fig. 6. Viscosities of Cu-Au alloys at 1100°C.  
 —○— experimental values (E. GEBHARDT und G. WÖRWAG: Z. Metallk., 44 (1953), p. 358.)  
 ----- calculated from eq. (27)  
 -.-.-.- calculated from eq. (29)

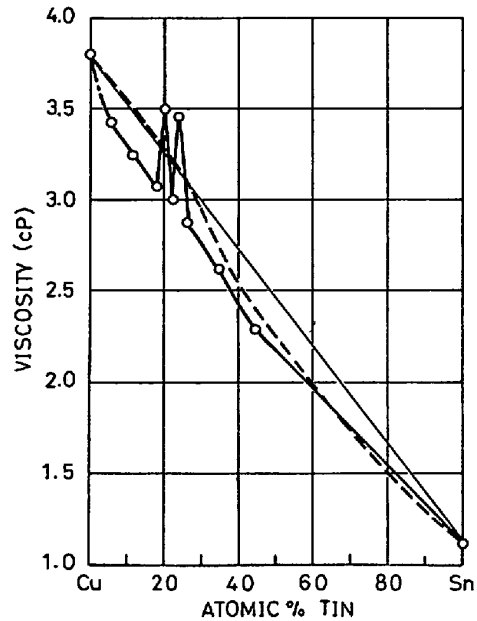


Fig. 7. Viscosities of Cu-Sn alloys at 1000°C.  
 —○— experimental values (Y. KAWAI and M. ANABUKI: J. Japan Inst. Metals, 37 (1973), p.664.)  
 -.-.- extrapolated on the experimental data.  
 ----- calculated from eq. (27)

で与えられる。式(25)はその導出過程から考えると、適当な数密度を有するイオンが無秩序に分布している合金、すなわち熱力学的に表現すれば、正則溶液に対して適用できるものと推定される。そこで正則溶液またはそれに近い合金系の実験結果を基にして、未知の関数 $\alpha$ 、

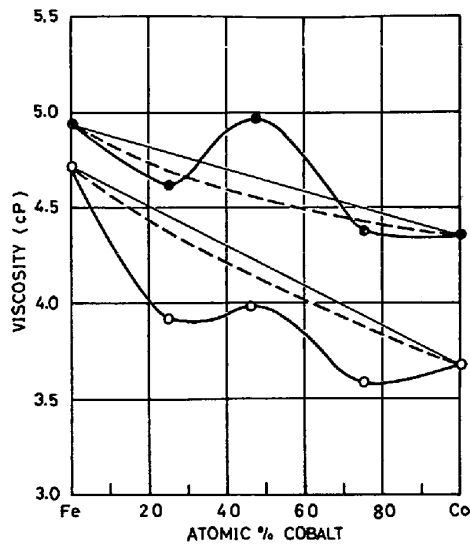


Fig. 8. Viscosities of Fe-Co alloys at 1600°C.  
 —●— experimental values (G. FROBERG und R. WEBER: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1964), p.885.)  
 —○— experimental values (T. SAITO and S. WATANADE: Handbook of Physical Properties of Molten Iron and Slags. (in Japanese) (1972), [The Iron and Steel Institute of Japan])  
 ----- calculated from eq. (27)

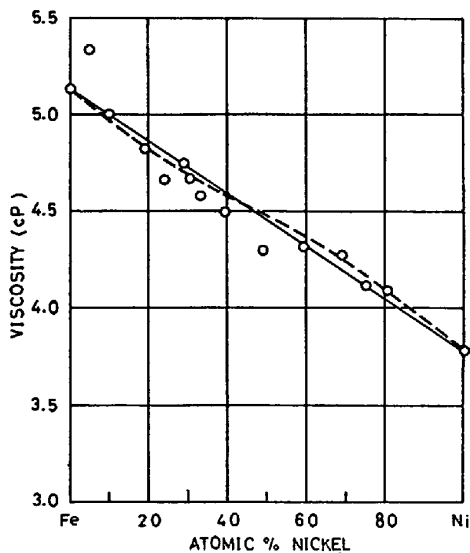


Fig. 9. Viscosities of Fe-Ni alloys at 1600°C.  
 ○ experimental values (Z. MORITA, M. UEDA, and T. IIDA: to be published.)  
 ----- calculated from eq. (27)

$\beta, \gamma$ を決定することにする。そのような合金系として、Ag-Au<sup>9)</sup> (1100°C), Na-K<sup>10)</sup> (104°C), Sb-Bi<sup>11)</sup>, Appendix 3) (700°C) を選び、それらの50at%における実測値を基にして3元連立方程式をつくり未知数を求め

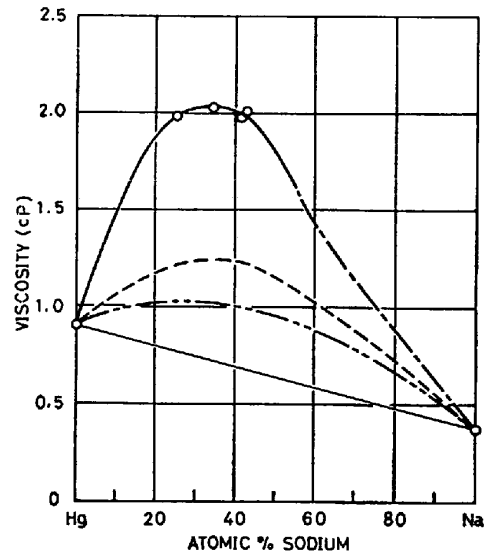


Fig. 10. Viscosities of Hg-Na alloys at 370°C.  
 —○— experimental values (J. DEGENKOLDE und F. SAUERWALD: Z. anorg. allg. Chem., 270 (1952), p.317.)  
 ----- calculated from eq. (27)  
 - · - · - calculated from eq. (27)  
 ····· interpolated on the experimental data.

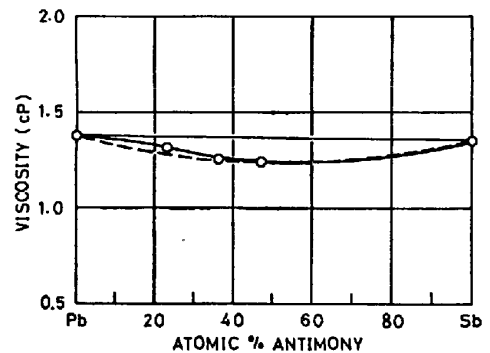


Fig. 11. Viscosities of Pb-Sb alloys at 700°C.  
 —○— experimental values (E. GEBHARDT und K. KÖSTLIN: Z. Metallk., 48 (1957), p. 636.)  
 ----- calculated from eq. (27)

た。その結果、 $\alpha=5 \times 10^{-2}$ ,  $\beta=2 \times 10^{-2}$ ,  $\gamma=6 \times 10^{-4}$  が得られた。なお溶融金属中での個々の原子の剛体球の直径  $\sigma$  およびそれらの質量  $m$  は求められていないので、 $\sigma$  には Pauling のイオン半径を、 $m$  には原子量  $M$  をアボガドロ数  $N_0$  で割った値 ( $M/N_0$ ) を用いた。混合熱は HULTGREN ら<sup>13)</sup> によつて収録されている値を引用した。いま仮に  $\alpha, \beta, \gamma$  が合金の組成によらず一定 (すなわち  $\alpha=5 \times 10^{-2}$ ,  $\beta=2 \times 10^{-2}$ ,  $\gamma=6 \times 10^{-4}$ ) として、式(25)より各組成における粘度を計算したところ、Fig.

Table 3. Comparison of observed and calculated values of the excess viscosity for various liquid binary alloys.

Alloys	$\gamma$ (cal. eq. 27)	$\gamma$ (cal. eq. 29)
Ag-Cu	4.0	2.8
Au-Cu	2.9	2.0
Pb-Sb	2.5	—
Pb-Sn*	4.6	—
Ag-Sb*	20	—
Ag-Sn	17	—
Cu-Sb*	30	—
Hg-Na	40	50

( $\gamma = |\text{obs.} - \text{cal.}| / \text{obs.} \times 100$ , \*; Quoted from ref. 14)

1 ~ Fig. 3 のような結果を得た. 図中の丸印は実測値, 破線は計算値である. 一般的には  $\alpha, \beta, \gamma$  は合金の組成に依存するはずであるが, これらの図から明らかなように全組成にわたって実測値と計算値は一致している. したがって  $\alpha, \beta, \gamma$  は近似的には組成に依存しないものと考えても差しつかえないであろう. そうすると過剰粘度は (過剰粘度  $\Delta\eta$  を cP の単位で表わす)

$$\Delta\eta = (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \left[ -\frac{5x_1x_2(\Delta\sigma)^2}{(x_1\sigma_1^2 + x_2\sigma_2^2)} + 2 \left\{ \sqrt{1 + \frac{x_1x_2(\Delta\sqrt{m})^2}{(x_1\sqrt{m_1} + x_2\sqrt{m_2})^2}} - 1 \right\} - \frac{0.12 x_1x_2 \Delta u}{kT} \right] \dots\dots\dots (26)$$

となる. あるいは式 (3), (26) から混合熱の関数として

$$\Delta\eta = (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \left[ -\frac{5x_1x_2(\Delta\sigma)^2}{(x_1\sigma_1^2 + x_2\sigma_2^2)} + 2 \left\{ \sqrt{1 + \frac{x_1x_2(\Delta\sqrt{m})^2}{(x_1\sqrt{m_1} + x_2\sqrt{m_2})^2}} - 1 \right\} - \frac{0.12 \Delta H}{RT} \right] \dots\dots\dots (27)$$

と定式化される.

また熱力学でよく知られているように, 正則溶液の場合は活量係数を  $\gamma$  とすれば

$$\Delta H = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \dots\dots\dots (28)$$

で与えられるので, 式(27), (28)より

$$\Delta\eta = (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \left[ -\frac{5x_1x_2(\Delta\sigma)^2}{(x_1\sigma_1^2 + x_2\sigma_2^2)} + 2 \left\{ \sqrt{1 + \frac{x_1x_2(\Delta\sqrt{m})^2}{(x_1\sqrt{m_1} + x_2\sqrt{m_2})^2}} - 1 \right\} - 0.12(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \right] \dots\dots\dots (29)$$

が得られる. 2 元系溶融合金の過剰粘度について, 一般に上式のような関係が厳密に成り立つものと仮定すれば, 過剰粘度から  $\sigma$  と  $m$  の効果を差し引いた部分が, 直接活量係数と関係することになる. すなわち非平衡状態

で定義されている粘性と熱力学的諸量とが結びつくとともに, 粘性から原子間相互作用を容易に定量的に評価することができる. しかしながら, 上式のような関係式が近似的にしか成立しないか, あるいは式そのものは厳密に成立しても  $\Delta\eta, \Delta H, \gamma$  の値に誤差が含まれている場合は, 熱力学的量 ( $\Delta H, \gamma$ ) から  $\Delta\eta$  を求めることと, 逆に  $\Delta\eta$  から  $\Delta H$  など求めることは異なってくる. すなわち  $\Delta H$  から求めた  $\Delta\eta$  の値はかなり実測値に近く正確な値であるが, 逆に  $\Delta\eta$  から算出した  $\Delta H$  の値は実測値とかなり異なっており不正確な値となる場合もあることに注意せねばならない. しかしこれらに関する詳しい考察は別報 (投稿予定) で行なう予定である.

#### 4. 実験値と計算値との比較

$\alpha, \beta, \gamma$  がすべての合金について一定として, すなわち式(27)および(29)より, いくつかの2元系溶融合金の粘度を計算し実測値と比較検討してみよう.  $\alpha, \beta, \gamma$  が合金の種類によらず一定値をとるとすることは, それらの定義から,  $\alpha, \beta$  については成分金属の粘度の加性に対してイオン間の衝突による効果  $\eta_{\sigma}^{\#}, \eta_m^{\#}$  の寄与が合金の種類によらず一定ということであり,  $\gamma$  については過剰粘度  $\Delta\eta$  に対して衝突によらない効果  $\Delta\eta^S$  の寄与が合金の種類によらず一定ということを意味する. そこで  $\sigma$  と  $m$  の値として前述のように Pauling のイオン半径および  $M/N_0$  を用い, また混合熱および活量係数の値は文献(12) から引用して計算を行なった. ただし Fe-Ni, Fe-Co 合金の混合熱の値には最近報告された不破ら<sup>13)</sup> のものを採用した. 各合金系について計算値と実測値との比較を一例として<sup>14)</sup> Fig. 4 ~ Fig. 11 に示す. 図中の一点鎖線は実測値を基にして求めた内挿または外挿値, 破線は式 (27) ( $\Delta H$  の関数) からの計算値, 二点鎖線は式 (29) (活量係数  $\gamma$  の関数) からの計算値である. これらの図によると, ある程度予測されたことではあるが, 計算値と実測値がよく一致する合金系とよく一致しない合金系がある. しかしながら, いずれの場合も定性的, すなわち過剰粘度の符号は一致している. いま計算値と実測値の差を大まかに検討するために, その差が最大である組成のところで,

$$\gamma = \frac{|\text{実測値} - \text{計算値}|}{\text{実測値}} \times 100$$

の値を求めると Table 3 のようになる. 同表の  $\gamma$  (cal. eq. 27) は実測値と式(27)からの計算値より求めた  $\gamma$  を, また  $\gamma$  (cal. eq. 29) は実測値と式(29)からの計算値より求めた  $\gamma$  を表わしている. 同表および前掲の諸図から明らかなように, 定量的にもよく一致する合金系は Ag-



Cu, Pb-Sn, Pb-Sb, Au-Cu などのように比較的規則溶液に近い合金系である。それに対して計算値と実測値は定性的に一致するが、定量的にかなり異なっている合金系は、Hg-Na, Cu-Sb などのように規則溶液から著しく偏位しているものが多い。そのような合金系は固体状態で複雑な電子化合物を形成し、混合熱はその組成およびその近傍で著しい発熱反応を示す場合が多い<sup>12)</sup>。また混合熱のみならず、他の物性も組成の単純な関数として記述できずある組成（たとえば電子化合物を形成する組成など）およびその近傍で急激に複雑な変化を示すという結果が報告されている<sup>15)</sup>。

Fe-Co 系においては、実測者が測定者によつてかなり異なっている。ここで示したのはその1つの例だけであるが、このように実測値が測定者によつてかなり異なっている合金系も少なくない。したがつてこのような系に対しては、今後さらに実験的検討をも合わせて行なう必要がある。

### 5. 結 言

金属製錬における粘性の寄与を明らかにするための手がかりとして、2元系溶融合金の過剰粘度を、現象論的立場から、基本的パラメータによつて定式化した。計算値と実測値との比較により、次のことが明らかになった。

(1) 定性的にはほとんど例外なく、計算値と実測値の過剰粘度は一致した。したがつて $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ を合金の種類および組成によらず一定としても、過剰粘度の傾向を推定することが可能である。

(2) 本報告で導いた式、すなわち式(27)、式(29)は規則溶液あるいはそれに近い溶液（2元系溶融合金）に対して定量的にもよく一致した。したがつてこれらの式はそのような合金系に対して適用できるものと考えられる。またこれらの式を導出するときの仮定を考えると、希薄合金溶体に対しても十分適用できるものと推定される。

(3) 過剰粘度と熱力学的諸量（混合熱、活量係数）との関係式を導いたことにより、混合熱または活量係数の値から過剰粘度を推定することができる。特に規則溶液またはそれに近い合金系の場合には定量的に過剰粘度を求めることができる。また過剰粘度が既知であれば、混合熱あるいは活量係数すなわち合金成分の相互作用を推定することが可能である。

(4) 規則溶液から著しく偏位する合金系では、計算値と実測値とのよい一致は得られなかつた。そのような合金系に対しては、たとえば電気陰性度あるいはクラス

ターなどを考慮した補正が必要であろう。

### 文 献

- 1) S. KITAJIMA, T. ITAMI, and M. SHIMOJI: *Phil. Mag.*, **30** (1974), p.285
- 2) H. EYRING 著, 長谷川, 平井, 後藤共訳: 絶対反応速度論下, (1964), 第 IX 章, [吉岡書店]
- 3) R. J. FORT and W. R. MOORE: *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1966), p.1112  
See 中西, 齊藤, 白石: 日本金属学会誌, **31** (1967), p.881
- 4) E. A. MOELWYN-HUGHES: *Physical Chemistry*, (1964), Chapter XVII, [Pergamon Press]
- 5) A. F. CRAWLEY: *Met. Trans.*, **3** (1972), p.971
- 6) J. F. RIALLAND and J. C. PERRON: *Met. Trans.*, **5** (1974), p.2401
- 7) E. HELFAND: *Phys. Fluids*, **4** (1961), p.681
- 8) P. A. EGELSTAFF: *An Introduction to the Liquid State*, (1967), Chapter 12, [Academic Press]  
広池, 守田共訳: 液体論入門, (1971), 第 12 章, [吉岡書店]
- 9) E. GEBHARDT und M. BECKER: *Z. Metallk.*, **42** (1951), p.111
- 10) C. T. EWING, J. A. GRAND and R. R. MILLER: *J. Phys. Chem.*, **73** (1954), p.1086
- 11) 飯田, 森田, 竹内: 日本金属学会誌へ投稿予定
- 12) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON, and K. K. KELLEY: *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, (1963), [J. Wiley & Sons, Inc.]
- 13) 不破, 万谷, 井口, 戸崎, 柿崎: 第 8 回溶鉄溶滓の物性に関するシンポジウム, (昭和 47 年), p.1, [鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会]
- 14) 森田, 飯田, 上田: 学振 19 委—9864 (1975) 9 月
- 15) たとえば S. TAKEUCHI ed.: *The Properties of Liquid Metals*, (1973), [Taylor & Francis LTD]

### Appendix

1) Stokes の法則は本文で述べたように、 $\zeta=6\pi\eta a$  で与えられるが、自己拡散のように運動する粒子が周囲の粒子と同じ大きさであれば上式はそのままでは成立しない。たとえば Stokes-Einstein の式:  $D=kT/\zeta$  ( $D$  は拡散係数) は自己拡散に対して  $\zeta=6\pi\eta a$  と置くと成り立たず、次のような修正した式で表わされる (たとえば A. OTT and A. LODDING: *Z. Naturf.*, **20a**(1965), p.1578)。

$$D = \frac{kT}{\zeta} = \frac{kT}{\xi\eta v^{1/3}} \dots \dots \dots (1)$$

すなわち、 $\zeta=\xi\eta v^{1/3}$ , ( $\eta=\zeta/\xi v^{1/3}$ ) となる。ここで  $\xi$  は定数、 $v$  は一個の原子が占める体積である (平均的な意味で)。実験事実に基づいた解析によると、融点近傍では  $\xi=5.7$  とすれば、金属の種類によらず式 (1) は成立する (木原, 岡本, 飯田: 溶接学会誌, **42** (1973), p.1180)。したがつて自己拡散に対しては STOKES の法則により与えられている粒子の半径  $a$  を、一個の原子が占める体積の  $1/3$  乗  $v^{1/3}$  で置きかえればよいものと考えられる。 $v^{1/3}$  の値は 2~4Å 程度で、大きさとしては  $\sigma$  と同

Table A1. Number densities ( $\rho \text{ cm}^{-3}$ ) of various liquid metals at their melting points.

Metal	$\rho \times 10^{22}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Metal	$\rho \times 10^{22}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
Fe	7.6	Zn	6.0
Ni	8.0	Ag	5.2
Co	7.8	An	5.3
Cu	7.6	Sn	3.5
Al	5.3	Pb	3.1

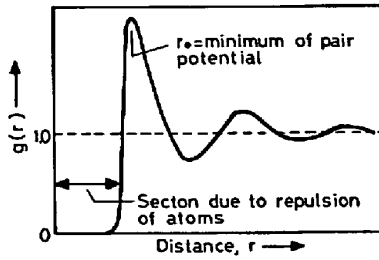


Fig. A 1. Typical form for the pair distribution  $g(r)$ ; for a dense liquid the principal peak of  $g(r)$  occurs at a position close to the principal minimum of pair potential. (From ref. 8, p. 16)

程度であるが、 $\sigma$ と $v^{1/3}$ の間には相関関係(たとえば、 $\sigma$ が $v^{1/3}$ に比例するなど)は存在しないようである。修正した Stokes-Einstein の式はイオン間の衝突のみを考慮したものではなく衝突によらない効果も含んだ式ではあるが、 $(nr)^H$ の $r$ についても、 $r \propto v^{1/3}$ の関係が成り立つものと考えられる。

2) i)  $\rho$ について: 工業的に重要と考えられるいくつかの金属について融点近傍における数密度 $\rho$ を Table A 1 に示した。同表から明らかなように、Sn, Pb は小さいが他の金属については  $5 \times 10^{22} \sim 7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  と粗い近似でいえばほぼ一定の値となっている。

ii)  $g(\sigma)$ について: 単原子液体の動径分布関数  $g(r)$  は一般には Fig. A 1 に示すような形になる。すなわち  $r$  が小さいところでは  $g(r)$  はほとんど 0 である(2個の原子を無理に重ね合わせるには大きなエネルギーを必要とするためである)。原子の直径とほぼ等しい距離に顕著な山があり、これは最近接原子が作る球面を表わしている。この  $g(r)$  の最大の山はポテンシャル  $u(r)$  の最初の極小とほぼ同じところに表われ、 $r_0$  より小さい  $r$  では斥力が働く。いま斥力が作用しはじめることを  $\sigma$  の直径と考えれば、 $g(\sigma)$  は  $r_0$  における  $g(r)$  の値となる。実験事実によると、 $r_0$  における  $g(r)$  の値、すなわち  $g(r_0) = g(\sigma)$  は融点の近傍では金属の種類によらずほぼ 2.3~2.6 程度の値である N. S. GINGRICH

and L. HEATON: J. Chem. Phys., 34 (1961), p. 273.; D. M. NORTH, J. E. ENDERBY, and P. A. EGELSTAFF: J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.), Ser. 2, 1 (1968), p. 1075.; Y. WASEDA and S. TAMAKI: Phil. Mag., 32 (1975), p. 273). なお上記の文献によると、粗い近似として Pauling のイオン半径は  $g(r)=0$  における  $r$  の値(それを  $r_m$  とする)に対応するようである。剛体球の直径(radius of the exclusion sphere)  $\sigma$  は  $r_m$  と  $r_0$  との間の値をとると考えるのが合理的なように思われる。(平衡状態での  $\sigma$  の値と外力が作用している状態での  $\sigma$  の値とは必ずしも一致しなくてもよいように思われる.)

3) Bi-Sb 系の混合熱は、 $\Delta H = +1200x_{\text{Bi}} = x_{\text{Sb}}$  で与えられている<sup>12)</sup>。すなわち、i)  $\Delta H$  は  $x_{\text{Bi}} = x_{\text{Sb}} = 0.5$  で対称となる。ii)  $\Delta H$  の最大値が  $+300 \text{ cal/mol}$  と小さな値である。iii) 全率固溶体を作る。以上のような点から Bi-Sb 合金系は正則溶液またはそれに近い溶液と考えて未知数  $\alpha, \beta, \gamma$  を決定するための基準とした。しかし Bi, Sb の 2 体ポテンシャル  $u(r)$  や構造因子  $a(k)$  は単純な金属(simple metal)とは異なっている(たとえば、早稲田, 大谷: 日本金属学会誌, 36(1972), p.1016)。すなわち Bi, Sb の  $u(r)$  は乱れた波形の振動を示し、 $a(k)$  は第 1 ピークに肩(サブ・ピーク)が存在する。したがって、それが粘性などにも反映されることが予想され、事実そのような純金属は相応状態原理が適用できない(早稲田, 大谷: 鉄と鋼, 61 (1975), p.46),あるいは粘度の温度変化に特徴が表われる(飯田, 森田, 竹内: 日本金属学会誌, 39 (1975), p.1169)ことが報告されている。しかしながら A. P. PASTERNAK (Phys. Chem. Liq., 3 (1972), p.41)の相応状態に関する研究によると、Na(粘度について), Pb(自己拡散係数について)は単純な金属であるが Ag, Cu などの他の金属とは異なっており、それに対して Ga, Sn のように  $a(k)$  の第 1 ピークに肩が存在する金属が相応状態を満たしている。このように純金属についても  $u(r)$  や  $a(k)$  の形と粘度との関係が十分に解明されていない部分があるものと考えられる。まして純金属での  $u(r)$ ,  $a(k)$  が単純な金属と異なついても、それらが合金の過剰粘度に反映されるかどうかは明らかではない。本文で述べたとおり Bi-Sb 系を用いて決定した値により粘度計算を行ない実測値と比較すると Au-Cu, Ag-Cu 合金系などは 3% 程度の範囲内でそれらは一致する。したがって Au-Cu, Ag-Cu 合金系を未知数決定のための基準としても、 $\alpha, \beta, \gamma$  は Au-Ag, K-Na, Bi-Sb 合金系により求めたものとほぼ等しい値が得られる。なお本研究では理論の構成、粘度、混合熱などの現在の測定精度を考慮すれば、あまり詳細な議論(数%程度以上)を行なうことは意味がないものと考えられる。本研究で導出した式を更に吟味するとともに、基準として適当と考えられる合金系について、粘度、混合熱、活量係数をより高精度で測定する必要があると考えられる。