熔融合金の電気抵抗に関する理論的 ならびに実験的研究*(I)

竹 内 栄** 遠 藤 裕 久**

Sakae Takeuchi and Hirohisa Endo: Studies on Electric Resistivity of Molten Alloys. The electric resistivities of molten alloys, Bi-Sb, Pb-Sn, Bi-Sn and Bi-In, were measured in wide ranges of the concentration and discussed theoretically. The resistivity of molten alloys was calculated under the assumption that the concentration dependence and temperature dependence of the resistivity of alloys in the molten state arise from fluctuations in concentration and density distributions of ions arranged randomly in the gas of the degenerated free electrons. It is deduced that variations in the resistivity associated with changes of temperature and concentration depend upon the compressibility and the heat of mixing of alloys, and in the case of alloys consisting of component metals with the same valency, the resistivity changes linearly with the concentration, and in the case of alloys with different valencies, it changes parabolically provided that the heat of mixing of alloys is sufficiently low. The observed changes in the resistivity with temperature and concentration for alloys Bi-Sb, Pb-Sn, Bi-Sn and Bi-In were in good harmony with the above by pothesis.

(Received February 13, 1962)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾で純金属の熔融状態の電気抵抗を論じたが、本報告では合金の熔融状態の電気抵抗を論ずる。固体合金では成分金属の種類によつて固溶体或いは金属間化合物などを形成し複雑であるが、熔融すると固溶体結晶も金属間化合物結晶も崩壊し、各原子は無秩序に配列し一様な密度分布を示すようになる故各原子に属する価電子は純金属の場合と同様にみな自由電子として挙動するようになる場合が多いと考えられる。このことはすでに前報⁽¹⁾において合金の帯磁率は、熔融状態においては成分金属のイオンの帯磁率の算術的平均に、成分金属原子の価電子から構成される自由電子ガスの帯磁率を加えたものに等しいことを実験的に数種の合金について証明したところである。それ故に一般に原子価を異にする成分金属から成る合金の熔融状態においては、成分原子の価電子から成る自由電子ガスの雰囲気の中で、電荷を異にするイオンが無秩序に配列分布しているものと考えることが出来る。したがつて温度が上昇するとこれらイオンの熱運動のため密度の揺ぎならびに濃度の揺ぎが生ずる。これらの揺ぎが電気抵抗に寄与するであろうと考えられる。このような観点から熔融合金の電気抵抗の濃度変化を検討することとする。

II. 熔融合金の熱力学的性質 と濃度の揺ぎ

熔融合金の電気抵抗を論ずるには熔融合金の熱力学的性

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1961年4月本会東京大会に発表

(1) 竹内、遠藤：本誌，26(1962)，148；Trans. JIM，2(1961)，189。

(2) 竹内、遠藤：本誌，26(1962)，152；Trans. JIM，2(1961)，188。

質が知られている必要があるが、現在熔融合金の熱力学的研究は理論的にも実験的にもきわめて少い。そこでまずここで論ずる熔融合金は簡単のため正規溶液として取扱うことが出来る範囲のものに限ることとする。

いまA原子およびB原子の濃度がそれぞれ x および $1-x$ である熔融合金の正規溶液を考える。AおよびB成分の化学ポテンシャル μ_A および μ_B は近似的にそれぞれ

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^0 + kT \log x + W_{AB}(1-x)^2 \\ \mu_B &= \mu_B^0 + kT \log(1-x) + W_{AB}x^2\end{aligned}\quad (1)$$

と書かれる。 W_{AB} は混合のエネルギー、 μ_A^0, μ_B^0 は純金属AおよびBの化学ポテンシャルで温度のみの函数である。ここで取扱う熔融合金はいうまでもなく均一の一相であるから

$$\frac{W_{AB}}{kT} < 2$$

であることがつねに必要なである。

いま濃度を示すパラメーターとして

$$C_B = \frac{1-x}{x} = \frac{\bar{N}_B}{\bar{N}_A} \quad (2)$$

を定義し微小体積 δV の範囲で濃度分布に揺ぎがあるとすると、濃度の揺ぎ ΔC_B は

$$\frac{\Delta C_B}{C_B} = \left(\frac{\bar{N}_B + \Delta N_B}{\bar{N}_B} - \frac{\bar{N}_A + \Delta N_A}{\bar{N}_A} \right)$$

で定義することが出来る。ここに $\bar{N}_A, \bar{N}_B$ は均一濃度を取る場合の δV 中でのA, B原子の数で、したがつて

$$\Delta C_B = \frac{\bar{N}_B}{\bar{N}_A} \left(\frac{\Delta N_B}{\bar{N}_B} - \frac{\Delta N_A}{\bar{N}_A} \right)$$

と書かれる。巨視的には均一の濃度分布をもつていても、微視的には局所的に平均濃度より高い部分、あるいは低い部分が存在する。電気抵抗に寄与するのはこのような濃度

(3) A. Münster: Statistische Thermodynamik (Springer) (1956), S 218.

の揺ぎの自乗平均が問題となる故、これを計算すると統計力学的⁽³⁾に

$$\overline{\Delta C_B^2} = \frac{kT}{N \delta V \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial C_B} \right)_{P,T}} \geq 0 \quad (3)$$

ここに N は単位体積中の平均の原子数である。

(1) 式の μ_B を x の代りに C_B を用いて書き

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial C_B} \right)_T = \frac{kT}{C_B(1+C_B)} - 2 \frac{W_{AB}}{(1+C_B)^3} = \frac{x^2}{1-x} kT - 2W_{AB} x^3$$

ゆえに

$$\overline{\Delta C_B^2} = \frac{1}{N \cdot \delta V} \cdot \frac{1}{x^4} \frac{x(1-x)}{1 - 2 \frac{W_{AB}}{kT} x(1-x)} \geq 0 \quad (4)$$

いま、もし温度に無関係に常に $W_{AB}=0$ である理想溶液を考え、この溶液中の任意の一つの原子を取った時それが A であつても B であつても、この原子をとり囲む周囲の濃度が同一であるような均一濃度分布においても、 δV を原子容積の大いさにとれば、当然濃度の揺ぎは考えられる。この場合には (4) 式において $W_{AB}=0$, $N \cdot \delta V=1$ とすればよい故

$$\overline{\Delta C_B^2} = \frac{x(1-x)}{x^4} \quad (5)$$

III. 融 合 金 の 電 気 抵 抗 の 温 度 変 化 お よ び 濃 度 変 化

いま原子価 Z_A および Z_B の金属原子 A および B が単位体積に対してそれぞれ Nx および $N(1-x)$ からなる合金の熔融状態では、それぞれの原子に属する価電子からなる自由電子ガスの雰囲気中でそれぞれ $Z_A e$, $Z_B e$ の電荷のイオンが無秩序に分布し熱運動していると考えることが出来る。かような状態の電気抵抗を考えるに当つて、まず各イオンが平均の電荷 $\bar{ze}$ をもち無秩序に配列し、イオン濃度も密度も均一分布をとつた仮想的状態を標準にとる。このような状態の電気抵抗は、純金属液体の残留抵抗と同様に扱うことが出来る。かかる状態の電気抵抗を $\rho_0(x, \bar{Z})$ とする。このような標準状態に対し、実際の状態では濃度分布が均一であつてそれぞれのイオンが平均の電荷をもっている如く取扱うことが出来ても、イオンの熱運動はイオンの密度分布、すなわち電荷密度分布に揺ぎを生ぜしめ、またイオン密度分布が一樣であつても異種イオンは平均の電荷 $\bar{ze}$ とは異なつた $Z_A e$, $Z_B e$ の電荷を有する故、濃度の揺ぎはまた電荷密度分布に揺ぎを生ぜしめる。これらはいずれも電子の散乱を引き起す故標準状態の電気抵抗の外にこのような附加的電気抵抗を生ぜしめるのである。従つて熔融合金の電気抵抗としては

$$\rho(x, T) = \rho_0(x, \bar{Z}) + \rho_c(x, T) + \rho_e(x, T) \quad (6)$$

の形で与えられ、ここに $\rho_c(x, T)$ は濃度は均一に分布しているが、密度分布に揺ぎが存在することによつて生ずる電気抵抗、 $\rho_e(x, T)$ は密度は一樣であるが異種イオンの電荷が平均電荷より異なるため、濃度に揺ぎが存在することによつて生ずる電気抵抗である。

1. 均一濃度分布を有するが密度分布に揺ぎがあることによる電気抵抗

A, B 2 種のイオンが、濃度が均一になるように無秩序に分布し、したがつて各イオンは平均の電荷 $\bar{ze}$ をもっていると考えてよいが、イオンの密度分布には局所的に揺ぎが存在する場合を考える。いま微小体積 δV 中でのイオンの密度分布の揺ぎを ΔN_V とすると、電荷密度分布の揺ぎは $\bar{ze} \Delta N_V$ で与えられる。このような過剰或いは過小電荷のある場所の近くでは平均の密度分布を示す場合の電場に対して余分の電場 ϕ を生じ、 $\bar{ze} \Delta N_V$ なる電荷によるポテンシャルは自由電子ガスの存在のため遮蔽作用を受け、揺ぎの中心から離れると急激に零に近づくと考えられ、

$$\phi = \frac{\bar{Z} \cdot \Delta N_V \cdot e}{r} e^{-r/r}$$

遮蔽常数 q は前報⁽¹⁾で与えた如く、 $\bar{n}$ を単位体積当りの自由電子数とすると

$$q^2 = \frac{16 \pi^2 e^2 m}{h^2} \left(\frac{3 \bar{n}}{\pi} \right)^{1/3}$$

したがつて、純金属の場合に示したと同様の計算法により密度の揺ぎによる電気抵抗の寄与 $\rho_c(x, T)$ を求めると $(\Delta N_V)^2$ 代りに ΔN_V^2 を用いると結局

$$\rho_c(x, T) = \frac{16 \pi^2 e^2}{3 m} \left(\frac{m}{h} \right)^3 \kappa(x) \cdot kT \cdot f(y) \quad (7)$$

$f(y)$ は合金の自由電子密度に関係するもので、前報⁽¹⁾と同じように計算される。

2. 均一密度分布を有するが濃度に揺ぎが存在することによつて生ずる電気抵抗

つぎに A, B 両イオンは完全に無秩序に分布し、均一な密度分布を示しているが、イオン濃度に揺ぎが存在する場合を考える。微小体積 δV の範囲で濃度の揺ぎ ΔC_B が存在することによる電荷密度分布の揺ぎは

$$\Delta \bar{ze} = \frac{\partial \bar{Z} \cdot e}{\partial C_B} \cdot \Delta C_B$$

で与えられる。ここで

$$\bar{ze} = \{ Z_A x + Z_B (1-x) \} e = Z_A \left(\frac{1}{1+C_B} \right) e + Z_B \left(\frac{C_B}{1+C_B} \right) e$$

故に $\Delta \bar{ze} = (Z_B - Z_A) e \frac{\Delta C_B}{(1+C_B)^2}$

したがつて δV の範囲で電荷密度の揺ぎは

$$\begin{aligned} \Delta \bar{ze} \cdot N \delta V &= \frac{(Z_B - Z_A) e}{(1+C_B)^2} N \cdot \delta V \cdot \Delta C_B \\ &= (Z_B - Z_A) e \cdot x^2 \cdot N \delta V \cdot \Delta C_B \end{aligned}$$

このような電荷密度の揺ぎによる電場は、平均電荷密度を有する場合に対して余分の電場

$$\phi = \frac{(Z_B - Z_A) x^2 \cdot N \delta V \Delta C_B \cdot e}{r} e^{-r/r}$$

を生ずる。したがつて濃度の揺ぎによる電気抵抗の寄与は

$$\begin{aligned} \rho_e(x, T) &= \frac{16 \pi^2 e^2}{3 m} \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left(\frac{N}{\bar{n}} \right)^2 \\ &\quad \frac{(Z_A - Z_B)^2 x^4 \cdot \Delta C_B^2 (\delta V)^2}{\delta V} f(y) \end{aligned}$$

で与えられ、 ΔC_B^2 に対して平均値 $\overline{\Delta C_B^2}$ を用いると

$$\rho_c(x, T) = \frac{16\pi^2 e^2}{3m} \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left(\frac{N}{n}\right)^2 \times \frac{(Z_B - Z_A)^2}{N} \frac{x(1-x)}{1 - 2 \frac{W_{AB}}{kT} x(1-x)} f(y) \quad (8)$$

上式において

$$W_{AB} = 0 \quad \text{あるいは} \quad \frac{W_{AB} x(1-x)}{kT} \ll 1$$

とすると

$$\rho_c(x) = \frac{16\pi^2 e^2}{3m} \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left(\frac{N}{n}\right)^2 \frac{(Z_B - Z_A)^2}{N} x(1-x) \cdot f(y) \quad (9)$$

となり、各イオンの電荷が平均の値 $\bar{Z} \cdot e$ を取ると仮定した標準状態に対して、(5) 式で論じたように均一密度分布、均一濃度分布であっても、濃度の揺ぎの範囲を原子容積の大きいさにとつて考えた場合の揺ぎによる、すなわち、異種イオンが均一に分布していても、イオンの電荷を異にするために生ずる電気抵抗に外ならない。上式は温度に対して拋物線型の変化を示す。かくして熔融合金の電気抵抗は

$$\rho(x, T) = \rho_0(x, \bar{Z}) + \frac{16\pi^2 e^2}{3m} \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left[\kappa(x) \cdot kT + \left(\frac{N}{n}\right)^2 \frac{(Z_B - Z_A)^2}{N} \cdot \frac{x(1-x)}{1 - 2 \frac{W_{AB}}{kT} x(1-x)} f(y) \right] \quad (10)$$

あるいは

$$\rho(x, T) = \rho_0(x, \bar{Z}) + \frac{16\pi^2 e^2}{3m} \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left(\frac{N}{n}\right)^2 \frac{(Z_A - Z_B)^2}{N} x(1-x) f(y) + \frac{16\pi^2 e^2}{3m} \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left[\kappa(x) \cdot kT + \left(\frac{N}{n}\right)^2 \frac{(Z_B - Z_A)^2}{N} \frac{2 \frac{W_{AB}}{kT} x(1-x)}{1 - 2 \frac{W_{AB}}{kT} x(1-x)} f(y) \right] \quad (11)$$

と書かれ、第1項と第2項の和は原子価を異にする成分原子が全く無秩序に配列し均一な密度、および均一な濃度分布をとる場合の熔融合金の電気抵抗を表わし、第3項および第4項は熱運動および混合熱の存在によつて生ずる密度および濃度の揺ぎに起因する電気抵抗である。

IV. 理論式に対する実験的検討

上述(11)の理論式に対して2元合金の熔融状態における電気抵抗の濃度変化、温度変化を実験的に検討して見る。

1. 微量の添加元素による電気抵抗の変化

まず金属Aにこれと原子価を異にした種々の金属をそれぞれ1at%づつ添加した場合の抵抗変化ならびに温度係数の変化を調べる。(10)式で $1-x=0.01$ であるから、圧縮率 $\kappa(x)$ は金属Aの κ_A にほとんど等しい故濃度に敏感に効く項 $\rho_c(x, T)$ のみが問題で、したがって一定温度で金属Aに1at%のB金属を添加した場合の抵抗の変化 $\Delta\rho$ は

$$\left(\frac{N}{n}\right)^2 \frac{1}{N} \div \frac{1}{Z_A^2} \frac{1}{\frac{d_A}{M_A} \cdot N_0} \Delta\rho = 0.01 \cdot \frac{16\pi^2 e^2}{3m} \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{M_A}{d_A} \frac{1}{N_0} \frac{(Z_A - Z_B)^2}{Z_A^2} f(y_A) \quad (12)$$

ここに d_A, M_A は金属Aの密度および原子量で、 N_0 はAvogadro数である。(12)式は $(Z_A - Z_B)^2$ に比例する。すなわち固溶体で知られているLindeの法則が熔融合金の場合にも成立するはずである。またかような場合の抵抗の温度変化は $\frac{d\rho}{dT}$ を求めると、(10)式の右辺第3項の温度変化は $x^2(1-x)^2$ に比例する故無視出来、また $\kappa(x)$ の温度変化も小さい故無視すると

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{16\pi^2 e^2}{3m} \left(\frac{m}{h}\right)^3 k \cdot \kappa_A \cdot f(y_A) \quad (13)$$

となり、純金属Aの温度係数に等しい。すなわち固溶体で成立するMathiesenの法則が熔融合金でも成立するはずである。

そこで高純度のBi, Sn, Znなどに原子価を異にした他元素を1at%添加して生ずる電気抵抗の差を測定した。

Fig.1はBiにAg, Cd, In, Sn, Pbを添加せる場合の抵抗増

Fig.1 Changes in resistivity of molten metals due to addition of 1 atomic percent of other metals plotted against the square of difference in atomic valencies.

加量 $\Delta\rho$ をBiと添加元素の原子価の差の自乗 $(Z_A - Z_B)^2$ に対して図示したもので直線関係が成立し、同様に4価のSnに対しこれより原子価の少いAg, Zn, Alを添加した場合の $\Delta\rho$ をも図示してある。Fig.1に付記してある理論直線は(12)式から何等の調節可能なパラメタを入れることなく計算されたものであるが、測定値と極めてよい一致を示している。次にSnにBi, Pb, Al, Zn, Agをそれぞれ1at%宛添加した稀薄合金の抵抗の温度変化を測定したが、その結果はSnの温度係数にほとんど等しいことが認められた。しかしZnに対する添加元素の影響は複雑でFig.1に示す如く $\Delta\rho$ と $(\Delta Z)^2$ の間には直線関係が成立しない。また温度係数も他元素の添加によつて多少変化する傾向が認めら

れ、恐らく他の2価金属Cd, Mgに対しても同様な現象があるものと思われる。なおZn, Cdの電気抵抗の温度変化には異常性が存在することは前報⁽⁴⁾で述べたところである。

2. 成分金属が同一原子価を有する 熔融2元合金の電気抵抗

成分金属が同一原子価を有する $Z_A = Z_B$ の場合は(10)から

$$\rho(x, T) = \rho_0(x, \bar{Z}) + \frac{16\pi^2 e^2}{3m} \left(\frac{m}{h} \right)^3 \kappa(x) kT \cdot f(y) \quad (14)$$

$\rho_0(x, \bar{Z})$ の濃度変化は $\bar{Z} = Z_A = Z_B$ である故、両成分金属単体の電気抵抗の0°Kへの外挿値 ρ_0^A, ρ_0^B を結ぶ直線に近いはずであるが、両金属の散乱の有効断面積に関係すると考えられる原子半径、密度などの相違が多少影響して上述の直線から多少偏倚するのであろうと考えられる。実際に $Z_A = Z_B$ であるPb-Sn系合金、およびBi-Sb系合金について

Fig. 2 Concentration dependence of residual resistivity of molten alloys Pb-Sn and Bi-Sb.

Fig. 3 Isothermal changes in resistivity of molten alloy Bi-Sb and the phase diagram.

て高温で測定した電気抵抗を0°Kへ外挿して得た $\rho_0(x)$ 曲線はFig. 2に示す如くほとんど直線に近く、Bi-Sb系においては僅かに下方に凹形をなしている。(14)式の第2項の濃度変化は $\kappa(x)$ と $f(y)$ によるが、 y は電子密度の $1/3$ 乗、 $(\bar{n})^{1/3}$ に逆比例する故 $Z_A = Z_B$ の場合には成分金属元素の原子半径が著しく異ならない限り、 y の濃度変化すなわち $f(y)$ の濃度変化は著しく小さい。また圧縮率 $\kappa(x)$ の濃度変化についての測定値はほとんどないが、少なくとも $Z_A = Z_B$ の場合には成分元素の原子半径あるいはイオン半径の差が小である限り

$$\kappa(x) = \kappa_A \cdot x + \kappa_B (1-x) \quad (15)$$

と近似出来ると仮定することが出来る。 κ_A, κ_B はそれぞれ成分金属AおよびBの圧縮率である。それ故 $Z_A = Z_B$ の場合には、(15)式の関係が成立する限り、(14)式から合金の電気抵抗の濃度による変化は濃度に対してはほぼ直線的であるはずである。また温度係数 $\frac{d\rho}{dT}$ も(14)から判るように濃度に対して直線的である。Fig. 3およびFig. 4にはBi-Sb系合金およびPb-Sn系合金の電気抵抗値と組成の関係の実測値を示し、両成分金属単体の電気抵抗を結ぶ直線に大体一致している。なおPb-Sn系および、Bi-Sb系において各組成における温度係数を図示するとFig. 5に示す如く、予期の如くBiおよびSb純金属の温度係数を結ぶ直線にほぼ一致している。

Fig. 4 Isothermal changes in resistivity of molten alloy Pb-Sn and the phase diagram.

Fig. 5 Variation of temperature coefficient of resistivity with change of concentration in molten alloys Pb-Sn and Bi-Sb.

3. 成分金属が異なる原子価を有する 熔融合金の電気抵抗

$Z_A \neq Z_B$ の場合には(10)あるいは(11)式から判るように混合のエネルギー W_{AB} の大小、正負によつて電気抵抗の温度変化あるいは濃度変化は大きく影響される。

(4) 竹内、遠藤：本誌，26(1962)，498；Trans. JIM，3(1962)，30.

ここではまず濃度の分布が均一である場合、すなわち

$$W_{AB}=0 \quad \text{あるいは} \quad \left| \frac{W_{AB}}{kT} x(1-x) \right| \ll 1$$

の場合について検討することにする。(11)式からこの場合は

$$\begin{aligned} \rho(x, T) = & \rho_0(x, \bar{Z}) \\ & + \frac{16\pi^2 e^2}{3m} \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left(\frac{N}{n} \right)^2 \frac{(Z_B - Z_A)^2}{N} x(1-x) f(y) \\ & + \frac{16\pi^2 e^2}{3m} \left(\frac{m}{h} \right)^3 \cdot k \cdot \kappa(x) \cdot T \cdot f(y) \end{aligned} \quad (16)$$

第1項、第2項は温度にほとんど関係しない故抵抗の温度変化は第3項によつて定まり、もし圧縮率の温度変化が小さければ、抵抗の温度変化はほとんど直線的であるということが出来る。圧縮率 $\kappa(x)$ の濃度変化については全く測定値がないが、抵抗の温度係数 $\frac{d\rho}{dT}$ を実測値から求めて濃度に対して図示した場合直線的であれば(15)式が満足され、曲線を与えれば $\kappa(x)$ の濃度依存性が直線的でないことを意味する。というのは $f(y)$ の濃度依存性が非常に小さいからである。次に温度に関係しない残留抵抗は、この場合には第1項と第2項の和で与えられ、第1項は、前述の如く、濃度に対する変化は大体直線的でこれより偏倚することは少いものと考えられるから、残留抵抗の濃度変化の形は第2項によつて与えられ、(16)式から判る如く大体50%付近に極大をもつ拋物線型である。それ故熔融合金の抵抗の一定温度における濃度依存性は、上述の拋物線形の残留抵抗に圧縮率 $\kappa(x)$ の濃度依存性によつて定まる第3項すなわち密度の揺ぎによる抵抗 $\rho_c(x, T)$ を加えたものによつて与えられる。Bi-Sn系、Bi-In系合金の電気抵抗の温度変化は、いずれもほとんど直線的である。これらの実測値より $\frac{d\rho}{dT}$ と組成の関係を求めると、Fig. 6に示す如く、Bi-Sn

Fig. 6 Relations between temperature coefficients of resistivity and alloy concentrations in binary molten alloys, Bi-Sn and Bi-In.

系では凸形、Bi-In系では逆に凹形の曲線を示す。抵抗の温度依存性の測定値が正確であれば圧縮率 $\kappa(x)$ の濃度依存性はFig. 6の如き形を示し、Bi-Sn系とBi-In系とは異なつた形の濃度依存性を示しているわけである。なお高温における抵抗を0°Kに外挿して得られる残留抵抗、すなわ

ち(16)式の第1項と第2項の和 $\rho_0(x, \bar{Z}) + \rho_c(x)$ より(16)式の第2項 $\rho_c(x)$ を計算して差引くと $\rho_0(x, \bar{Z})$ が得られ、

Fig. 7 Concentration dependences of resistivities of the standard state in molten alloys Bi-Sn and Bi-In.

Fig. 8 Concentration dependence of resistivity in molten state of alloy Bi-In.

Fig. 7に示す如く濃度依存性は直線よりやや偏倚している。つぎにこれらの合金系について二三の温度における抵抗-組成曲線を示すとFig. 8およびFig. 9の如くである。いずれも濃度に対して拋物線に近い曲線を示している。そこで成分金属単体の抵抗値を結ぶ直線よりの変化 $\Delta\rho(\text{obs})$ を、これらの図から求めて図示すると、Fig. 10(a)および(b)の如くなり、大体拋物線型の曲線を示し、合金の電気抵抗の濃度依存性の測定には少くとも数%の誤差が生ずることを考えると(16)式の第2項 $\rho_c(x)$ に前記の如く

$\frac{d\rho}{dT}$ 対組成曲線 (Fig. 6) より求めた第 3 項 $\rho_3(x, T)$ を加えた理論曲線と大体一致していることが認められる。

Fig. 9 Isothermal changes in resistivity of molten alloy Bi-Sn and the phase diagram.

Fig. 10 Contributions of concentration and density fluctuations to resistivity changes due to alloy compositions in molten alloys, Bi-Sn and Bi-In.

なお Bi-Sn 系熔融合金についての混合熱の測定値⁽⁵⁾は、350°C で、51.8% Bi において +161 cal/mol であり、これは $W_{AB} x(1-x) = -161 \text{ cal/mol}$ を意味し $\left| \frac{W_{AB}}{kT} x(1-x) \right| \ll 1$ という条件を満たしている。

つぎに (10) あるいは (11) 式において混合熱 W_{AB} を含む項を無視し得ない場合には W_{AB} の大小正負によって電気抵抗の濃度変化、温度変化は複雑になり、特に $W_{AB} > 0$ の場合には高温になるにしたがって電気抵抗がむしろ小になる濃度範囲も存在してくるが、これらの問題の解明はつぎの報告において述べることにする。

V. 総 括

(1) 前報の純金属の熔融状態における電気抵抗に引きつづいて、本論文においては熔融合金の電気抵抗の濃度依存性、温度依存性を理論的および実験的に検討した。前報告の熔融合金の帯磁率の濃度変化に関する測定から示された如く、熔融合金においても成分金属の価電子からなる自由電子ガスの雰囲気の中に、異種イオンが無秩序に配列分布していると近似することが出来る。

(2) 上記の立場に立つて熔融合金の電気抵抗の温度依存性、濃度依存性はイオンの密度分布の揺ぎに起因する項と、濃度分布の揺ぎに起因する項で与えられることを導き出し、実験的に検討した。

(3) まず成分金属の原子価が等しい合金においては、密度の揺ぎに関連する圧縮率の濃度依存性が、濃度に対して直線的である場合には、合金の電気抵抗の濃度変化は成分金属単体の抵抗値を結ぶ直線によつて与えられることを導き、Bi-Sb 系合金、Sn-Pb 系合金においてこれが成立つことを示した。

(4) つぎに成分金属の原子価が互いに異なる場合、とくに濃度の揺ぎに関連する混合熱 W_{AB} が比較的小さく、 W_{AB} の影響が、無視し得る合金では、電気抵抗の温度変化は直線的であるが、濃度依存性は大体拋物線型の曲線を与えることを導き、Bi-Zn、Bi-Sn 系合金の電気抵抗の測定結果は、上記の理論を支持することを示した。

(5) 河上: Sci. Rep. Tohoku, 16(1927), 915.