Cu, Ag および Au の弾性係数におよぼす B 族金属の影響*

(Über den Einfluß von B-Metallen auf den Elastizitätsmodul
von Kupfer-, Silber und Gold)

Werner Köster**

(訳) 竹 内 庸†

1. 緒 言

本日の受賞の榮譽は、ある特殊な研究業績にたいしてではなく、過去 50 年間、金属学の発展と歩みをともにしてきた一人の男のいわばライフワークにたいして与えられたものであると思っている。その発展を振り返ってみると、それはすべての自然科学の分野においてそうであったように、現象の記述から脱皮して、現象を基本原理にもとづいて意味づけそして解明しようとする努力の 50 年であった。実際、この間原子論的、電子論的および量子力学的概念は我々の学問領域のすべての分野を覆ったし、その傾向は今日ますます強くなっている。しかしながら切り開こうとする道程はいかにもけわしく、かつ遠い。ともあれ我々は今なお、現象論と理論的概念とのいわば緊張状態の中にあるといえよう。

金属物理学者の努力は、まず何よりも高度に精製された純金属の物性研究に注がれている。それは正しい努力であり、たしかに金属状態の理解への礎石を置く方法としてはこれ以外にはないだろう。しかし、いわゆる金属材料学者はこの枠内に満足しようとせず、工業的利用という観点から、通常合金の研究に多忙である。つまり彼は、合金の極度に複雑な構造のおよびエネルギーの関係の問題に係わり合う状況が理論家によって十分に準備されるところまで待つことをしない。彼は発展の流動的な歩みを追いながら、まず現象を記述的に表現し、それを基本的なパラメーターとの関連において整理する。こうして材料選択のためのあるいは物理学者のより深い考察のための実証的基盤がつくられていく。

かかる弁証法の典型的な一例として、Cu, Ag および Au の弾性係数とそれにおよぼす B 族金属添加の影響に

** 前マックス・プランク金属研究所所長(西ドイツ、シュツットガルト)

* 日本金属学会賞受賞講演(昭和 46 年 4 月 4 日、東京、東海大学短期大学部); Trans. JIM, **12**(1971), 139 に掲載

† 東北大学助教授; 金属材料研究所

(1) K. Fuchs: Proc. Soc. London, **A 151** (1935), 585; **A 153** (1936), 622.

(2) J. R. Neighbours und Ch. S. Smith: Acta Met., **2** (1954), 591.

(3) R. Bacon und Ch. S. Smith: Acta Met., **4** (1956), 337.

関する研究があげられよう。1930 年代の半ばに、物理学者 Fuchs⁽¹⁾は、Cu 単結晶の剛性率は二つの相互作用エネルギーによって記述されるという理論を提唱した。次いで 50 年代の半ばに Smith とその共同研究者^{(2)~(4)}は、この理論を固溶体に拡張し、更に近年に至って Haasen⁽⁵⁾, Hopkin⁽⁶⁾ とその共同研究者たちは Cu および Ag 合金の単結晶について詳細な検討を行なった。その結果、実験は理論的に導入されたパラメーターと矛盾しない合理的な値を示し、それゆえ剛性率は二つの経験的な関係式を用いることによって計算されることが明らかとなった。一方金属材料学者たちは、1940 年代の半ばに、上記貴金属の多結晶体の弾性係数が添加金属の濃度と共に直線的に減少あるいは増加することを見出していた⁽⁷⁾。

以上のことから、理論と材料学とは何らの接触も適合もないまま相対していたことは明らかで、各人は問題を単にめいめいの視点からとらえていたにすぎなかったわけである。そのため濃度依存性の体系化、単結晶と多結晶実験の結合あるいは測定結果の定量的説明に欠けるうらみがあった。本報告の課題は、金属学の観点に立つて問題を整理しながら一つの橋をかけることにある。

2. 多結晶金属に関する測定結果

Cu, Ag および Au の弾性係数は、固溶体範囲内での B 族金属の添加によって、多くの場合直線的に減少する。ただし Au に Mg および Cd を添加した場合は例外で直線的に増加する。Au 合金に関する測定結果を第 1 図に示す⁽⁸⁾。

Ag-Ga および Ag-Ge 合金は特異な挙動をする。すなわち 1~2 at% の Ga および Ge 添加のところで、Ag の弾性係数 (8200 kp/mm²) は最高値 8700 kp/mm² を示し、それ以上添加すると急激に低下する。Hutchinson および

(4) W. B. Daniel und Ch. S. Smith: Phys. Rev., **111** (1958), 713.

(5) P. Jax, P. Kratochvil und P. Haasen: Acta Met., **18** (1970), 237.

(6) L. M. T. Hopkin, H. Pursey und M. F. Markham: Z. Metallk., **61** (1970), 535.

(7) W. Köster und W. Rauscher: Z. Metallk., **39** (1948), 1.

(8) W. Köster: Z. Metallk., **62** (1971), 117.

第1図 B族金属添加によるAuの弾性係数の変化

第2図 Cd列金属添加によるAgの弾性係数の変化

(a) 弾性係数の変化量と添加金属濃度
(b) 弾性係数変化の濃度係数と添加金属原子価

Honeycombe⁽⁹⁾もまた、同様な事実をAg-Ga系において見出している。

第2図(a)および(b)は、Cd列金属添加によるAgの弾性係数の変化量を、添加金属の濃度および原子価との関係においてまとめたものである。 ΔE の濃度依存性は次式によって表わされる。

$$\Delta E = -\beta c - \alpha c (\Delta Z)^2 \quad (1)$$

ここで $\Delta E = \text{kp/mm}^2$, $c = \text{添加金属の原子濃度}$, $\Delta Z = \text{添加金属と母金属との原子価の差である}$ 。

弾性係数は常数 α および原子価差の自乗に比例し原子濃度の増加と共に減少する。この場合直線の勾配を横軸を基準にしてではなく、横軸と β の角度をなす一つの参考直線から求める必要がある。直線の勾配つまり濃度係数 $d\Delta E/dc$ を添加B族金属の原子価に関してプロット

すると第2図(b)のようになり、明らかに原子価と放物線の関係にあることがわかる。この放物線の起点は零点には一致せず、それは β 量だけ負の方向にずれたところにある。したがって次式が成立する。

$$d\Delta E/dc = -\beta - \alpha (\Delta Z)^2 \quad (2)$$

第3図はCu, Ag および Au 合金の弾性係数の濃度係数をベース金属と添加金属との原子価差に関してプロットしたものである。Cu 合金に関しては次のことがいえる。Zn 列について得られた三つの測定結果はいずれも直線を与えている。それらの勾配のパラッキ範囲は比較的小さい。おそらくそれぞれの試料前処理の差に対応するものと思われる。一方縦軸との交点は互いに一致している。常数 β は負の値をとるが、その大きさはZnおよびCd列の両者に対して同一と考えられる。しかし前者の直線勾配は後者のそれよりも大きい。

Ag 合金の場合には両周期列に対して同一の勾配を与える。すべての著者の測定値が殆ど一致していることは注目に価する。

Au 合金においては、常数 β は両周期列に対して正の同一値を示す。ただしCd列に対する直線の勾配はZn列に対するそれよりも小さい。

常数 β は二つのCu合金系に対する負の値から、Ag合金系における若干小さい負そしてAu合金系における正の値へと変化する。一方 α の値はAg合金系においては同一でありしか

も三つの合金系のうちでは最も小さい負の値をとる。これに対し、Cu および Au 合金系における直線の勾配は、周期列がベース金属から離れていけばいるほど大きい。すなわちCuに対しては $\alpha_{Zn} < \alpha_{Cd}$, Auに対しては $\alpha_{Zn} > \alpha_{Cd}$ となる。

3. 単結晶金属に関する測定結果

多結晶合金に見出された弾性係数と添加金属の濃度および原子価との関係は単結晶に対してもあてはまる。Smith およびその共同研究者⁽²⁾⁽³⁾の測定結果にしたがって、単結晶の剛性率 $(c_{11} - c_{12})/2$ を濃度との関係で表わしてみると、ふたたび次の式(1)が得られる。

$$\Delta C' = \Delta(c_{11} - c_{12})/2 = -\beta c - \alpha c (\Delta Z)^2 \quad (1a)$$

Cu と Zn 列のB族金属との合金系においては、常数はそれぞれ $\beta = 0.0024$, $\alpha = 0.00057$, Ag と Cd 列のB族金属との合金系では $\beta = 0.0008$, $\alpha = 0.00024$ の値をとる。た

(9) M. M. Hutchinson und R. W. K. Honeycombe: Met.Sci.J., 1 (1967), 70.

第3図 B族金属を含む Cu, Ag, Au 合金の弾性係数変化の濃度係数と両者の原子価差との関係

第4図 Zn 列金属を含む Cu 合金および Cd 列金属を含む Ag 合金単結晶の剛性率変化の濃度係数と両者の原子価差との関係

だし $\Delta C'$ を 10^{12} dyn/cm² 単位で表わした場合である。

第4図は $\Delta C'$ の濃度係数を原子価差 ΔZ の自乗に関してプロットしたものである。多結晶の場合と同じく、ここでも $(\Delta Z)^2$ に関する自乗関係が得られ、また両直線は横軸にたいして β 量だけずれている。

4. 考 察

ここで以上の精密な金属学的事実を理論物理学的考察に結びつけることを試みてみる。Fuchs⁽¹⁾ によれば金属の剛性率は二つの関与項の和として表わされる。

$$C = C_E Z^2 + C_J \quad (3)$$

C_E は Z 価の荷電イオンと各イオン当り Z 電子よりなる系の静電的相互作用エネルギー ϵ_E によってきまる。このエネルギーは Z^2 に比例する。 C_J はイオン核の相互作用エネルギー ϵ_J によって与えられる。Smith およびその共同研究者⁽²⁾⁽³⁾ によれば、合金の場合の ϵ_E および ϵ_J は次のように変化する。ベース金属中に異種原子が統計的に分布する場合には、 Z の代りに平均イオン電荷 $\bar{Z}$ を採

る。 $\bar{Z}$ は原子価および原子濃度から計算される平均電子濃度 e/a に等しい。濃度 c の合金では C_J は $C_J(1 + \alpha^* c)$ となる。ここで α^* は 2 核のマトリックスイオン核の相互作用と 1 核のマトリックスイオンおよび 1 核の異種原子イオン間の核相互作用との差にかかわる。合金の測定結果と Fuchs の理論とを比較するためには、前者を純金属の格子常数に関して換算し直す必要がある。なぜなら Fuchs の理論は一定の原子間距離にかかわっているからである。今、修正剛性率を C_R とすると

$$\Delta C_R = C_E (\bar{Z}^2 - Z^2) + C_J \alpha^* c \quad (4)$$

この関係式の妥当性が合金単結晶に関する実験研究によって明らかとなったことは前述の通りである。 $\bar{Z}$ は合金の e/a に一致し、また α^* は各合金系で一定値をとる。

さて関係式(4)をより立ち入って検討し、かつ $C' = (c_{11} - c_{12})/2$ を数学的に取り扱ってみよう。 C は c_{44} を保証している。貴金属の Z は 1 であるから、(4)式の第 1 項は $C' = (\bar{Z}^2 - 1)$ 、稀薄濃度では $C' = 2(\bar{Z} - 1)$ となる。さらに $\bar{Z} = e/a$ および $e/a = 1 + c \Delta Z$ から結局 $2C'_E c \Delta Z$ をうる。(4)式の第 2 項に関しては、第 5 図の実験結果が示すように、常数 α^* は合金元素の原子価と自乗関係で減少する。すなわち $\alpha^* = -\alpha^{**}(\Delta Z)^2$ 。Zn 列の Cu 合金にたいしては $\alpha^{**} = -0.35(\Delta Z)^2$ 、Cd 列の Ag 合金にたいしては $\alpha^{**} = -0.135(\Delta Z)^2$ なる関係が得られる。要するに(4)式の第 2 項は $C'_J \alpha^{**} c (\Delta Z)^2$ と与えられるから、(4)式全体は次式のように書きかえられる。

$$\Delta C'_R = 2C'_E c \Delta Z - C'_J \alpha^{**} c (\Delta Z)^2 \quad (4a)$$

Ag に対する理論値 $C'_E = 0.0175$ および $C'_J = 0.1353 \times 10^{12}$ dyn/cm²、Cu にたいする理論値 $C'_E = 0.0286$ および $C'_J = 0.225 \times 10^{12}$ dyn/cm² を用い、 α^{**} を実験的に求めることによって $\Delta C'_R$ が計算される。

ここで前提の測定係数を表す(1a)式の第 1 項には ΔZ

第5図 Cu および Ag 合金における常数 α^* と合金元素の原子価との関係

は関与しないのに、修正係数を表わす(4)式の第1項には ΔZ が入ってくるのはなぜかを検討する必要がある。一方両式の第2項はいずれも $(\Delta Z)^2$ を含んでいる。これは弾性係数の実測値を純金属の格子常数に関して修正するためである。Daniel および Smith⁽⁴⁾ によれば、修正係数は次式で与えられる。

$$\Delta C'_R = \Delta C' + 3K_T \left(\frac{dC'}{dp} \right) \frac{1}{a} \frac{da}{dc} c \quad (5)$$

ここで C' : 係数 $(c_{11} - c_{12})/2$ の実測値, K_T : 純金属の等温圧縮係数, dC'/dp : 静水圧下での純金属の C' 変化量, $(1/a)(da/dc)$: 添加濃度による相対的格子常数変化。

上式の第1項に対しては実測値(1a)式を適用して、

$$\Delta C' = -\beta_1 c - \alpha_1 c (\Delta Z)^2 \quad (1a)$$

$(1/a)(da/dc)$ については次のように書き改めることができる(その詳細はここでは省略する)。

$$(1/a)(da/dc) = \beta_2 + \alpha_2 \Delta Z \quad (6)$$

いま, $3K_T(dC'/dp) = K$ とおくと

$$\Delta C'_R = (-\beta_1 c - \alpha_1 c (\Delta Z)^2) + K(\beta_2 c + \alpha_2 c \Delta Z) \quad (7)$$

または

$$\Delta C'_R = (K\beta_2 - \beta_1)c + K\alpha_2 c \Delta Z - \alpha_1 c (\Delta Z)^2 \quad (7a)$$

こうして、 ΔZ は修正項の形で $\Delta C'_R$ の式に導入される。

Ag に対しては、それぞれ $K_T = 1.007 \times 10^{12}$ dyn/cm², $dC'/dp = 2.31$ と与えられ、また Cd 列と Ag との合金の常数 β および α は、 $\beta_1 = -0.0008$, $\alpha_1 = -0.00024$, $\beta_2 = 0.00012$, $\alpha_2 = 0.00034$ である。これらの値を上式に代入すると

$$\Delta C'_R = -0.00057c + 0.00066c \Delta Z - 0.00023c (\Delta Z)^2$$

以上の関係を図式的にわかり易く示したものが第6図である。図において、零線以下の実線は、(7)式の第1項すなわち単結晶に対する実測値を示し、零線以上のそれ

第6図 Cd 列金属を含む Ag 合金に関する $\Delta C'_R$ (関係式(7))の図式的説明

らは(7)式の第2項つまり Ag の格子常数に関する実測値の修正および添加金属による格子常数の変化にかかわる値を示している。両者を加算すると点線で示すような値をとり、これが修正値 $\Delta C'_R$ をあらわす。これもまた、二つの項から成り立っており、一方は $(\Delta Z)^2$ に、他方は ΔZ に比例する。

第1表はB族金属添加による Ag 合金の $\Delta C'_R$ を報告(4)および(5)からまとめたものである。両者によって計算された修正値は基本的に一致している。

第1表 5at% のB族金属添加にたいする Ag 合金の $\Delta C'_R$ ((4) および (5) の計算による。単位 10^{12} dyn/cm²)

添加金属	関係式(7a)	関係式(4a)
Cd	-0.00080	+0.00085
In	-0.00120	-0.00015
Sn	-0.00350	-0.00300
Sb	-0.00840	-0.00760

5. ΔE と格子常数変化との関係

弾性係数の変化におよぼす格子常数の変化については、従来しばしば論じられてきた。ほとんどの場合、貴金属の格子常数はB族金属の添加によって増大する。こ

の格子の膨張が合金の弾性係数を低下させる主要な原因であるとされてきた。しかしこの種の解釈と矛盾する例がいろいろ指摘されている。

貴金属の多くの物性は、B 族金属の添加により、濃度と共に直線的に変化し、また、添加金属の原子価と共に規則的に変化する。したがってそれらの間に同様な関係が成立していることはたしかである。ただ、その関係が因果必然のものか、単に外見上のものかが常に問題となるが、それは個々の物性の物理的本質に依存している。ここで貴金属と B 族金属との固溶体合金における弾性係数の変化状況を格子常数のそれと対比してみよう。

Cu, Ag, Au と Cd 列金属との合金および Cu と Zn 列金属との合金においては、格子常数変化 Δa は常に正である。弾性係数の変化 ΔE は、 a と共に直線的に減少し、また一つの常数および原子価差 ΔZ に比例して減少する。ただし Au-Cd 合金は例外でこの場合は ΔE は増加する。

もしも (1) および (6) 式において ΔZ あるいは ΔZ^2 を含むそれぞれの第 2 項のみを顧慮するならば、格子常数の変化に対する弾性係数の変化量 $d\Delta E/d\Delta a$ は添加金属の原子価に比例することになる。しかし第 1 項が入ってくるために、この単純な依存関係は失われる。つまり、この基本関係からのずれは第 1 項の常数値によってきまる。

合金による弾性常数の変化を単純に格子常数の変化に関連づけて論ずることはできない。このことは、とくに Zn 列金属と Ag の合金の場合に明らかである。

この合金系では、格子常数の濃度係数は B 族金属の原子価との関係において、常に負から正の値へと変化

第 7 図 Zn 列金属添加による Ag の格子常数変化と弾性常数変化との関係

する (第 7 図下部の $d\Delta a/dc$ 線)。一方弾性係数の濃度係数は常に原子価と自乗の関係で減少する (第 7 図下部の $d\Delta E/dc$ 線)。第 7 図の上部は、原子価と格子常数の変化量に対する弾性係数の変化量 $d\Delta E/d\Delta a$ との関係を示す。この図は一方において格子常数が小さくなれば弾性係数も同様に低下することを推測させるが、他方において $d\Delta E/d\Delta a$ は格子常数の最小濃度係数のところで最高値をとるという奇妙な状況を示している。

さらに Au に Mg を添加しても Cd を添加しても弾性係数は増大するが、格子常数 は前者の場合には減少し後者では増大するということを指摘しておこう。

6. B 族金属の添加と貴金属の物性変化相互の函数関係についての所見

これまで述べてきた系統化への試みの枠内で、B 族金属の添加による貴金属の物性変化と添加金属の原子価との関係についてさらに若干言及したい⁽¹⁰⁾。

最も単純な場合 (ケース I) は、第 8 図 (a) に示すように、物性変化 Δp を濃度に関してプロットすると、それが常数 α と原子価差 ΔZ に比例する場合である。すなわち $\Delta p = \alpha \Delta Z$ 。この直線の勾配は $Z = \text{II} \sim \text{V}$ に対して 1:2:3:4 のように変化する。したがって添加金属原子 1 個の作用は、それをベース金属との電子の整数差に対応する。各電子は全く同じ影響をもち、それは添加金属

第 8 図 貴金属の物性変化と B 族金属添加との函数関係 (ケース I)

- (a) 物性変化量と濃度
- (b) 物性変化量と e/a
- (c) 物性変化の濃度係数 (10 at % 当り) と原子価
- (d) 物性変化の濃度係数 (0.1 e/a 当り) と原子価

(10) W. Köster : Z. Metallk., 62 (1971), 123.

の種類を問わない。各原子はその荷電数に応じて作用するとすると、物性変化と e/a との間には次の関係が成立する、 $\Delta p = \alpha(e/a)$ 。第 8 図 (b) に示すように、すべての値は一直線上に載ってくる。一方、濃度係数は添加金属の原子価 Z と次の依存関係にある、 $d\Delta p/dc = \alpha\Delta Z$ または $d\Delta p/d(e/a) = \alpha$ (第 8 図 (c) および (d))。ここでは価電子濃度の概念の意義が問題となっているわけで、例の等価原理がはっきりした形で姿をあらわす。たとえば 1 at% Zn の作用は $\frac{1}{2}$ at% Ga, $\frac{1}{3}$ at% Ge あるいは $\frac{1}{4}$ at% As のそれに対応する。換言すれば、一つの物性変化にとっては価電子濃度が決定的となる。

第 2 の場合 (ケース II) は、物性変化が c との関係において決まるというケースであり、ファクターとしては常数 α と ΔZ の代りに ΔZ^2 が入ってくる。すなわち、第 9 図に示すように、 $\Delta p = \alpha c \Delta Z^2$ が成立する。直線の勾配は、ここでは Z II ~ V に対して 1 : 4 : 9 : 16 のように変化する。この事情を e/a を横軸にして図示すると、第 9 図 (b) のようになり、 ΔZ に比例する勾配度をもつ直線が得られる。すなわち、 $\Delta p = \alpha(e/a) \Delta Z$ 。したがって、この場合には 1 個の電子の導入の仕方はどうでもよいというわけにはいかない。1 個の電子の作用がベース金属に対する荷電数の差に応じて直線的に増大するからである。5 価金属の電子は 2 価金属のそれにくらべて 4 倍の強い作用をもってくる。したがって、例えば 1 個の As 原子 ($\Delta Z = 4$, 作用因子 4) の影響は 16 個の Zn 原子 ($\Delta Z =$

1, 作用因子 1) のそれに相当し、また 1 at% Zn の作用は $\frac{1}{4}$ at% Ga, $\frac{1}{9}$ at% Ge あるいは $\frac{1}{16}$ at% As の作用に相当する。

一方、濃度係数に関しては $d\Delta p/dc = \alpha\Delta Z^2$ および $d\Delta p/d(e/a) = \alpha\Delta Z$ なる式が第 9 図 (c) および (d) から得られる。

以上の二つのケースを相互変換するにあたっては、 Δp - c 線の勾配を横軸を基準にして求めるやり方はもはや適用できず、横軸と β の角度をもつ一つの参考直線から求めるという方法をとらなければならない。その上で βc 量だけ予め与えられた式に加算する必要がある。したがってケース Ia では $\Delta p = \beta c + \alpha c \Delta Z$ 、ケース IIa では $\Delta p = \beta c + \alpha c \Delta Z^2$ と与えられる。第 10 図 (a) に示すように、ケース I では、 Δp は $Z = \text{II} \sim \text{V}$ に対して、1 : 2 : 3 : 4 のようには挙動せず、1 : 1.25 : 1.50 : 1.75 のようになる。一方、ケース II の場合は、第 10 図 (b) に示すように、1 : 4 : 9 : 16 ではなく 1 : 1.75 : 3 : 4.75 のように変化する。

濃度係数 $d\Delta p/dc$ 曲線は、Ia および IIa のいずれの

第 9 図 貴金属の物性変化と B 族金属添加との函数関係 (ケース II)
(a) ~ (d) の意味は第 8 図と同じ

第 10 図 貴金属の物性変化と B 族金属添加との函数関係 (ケース Ia および IIa)
(a) ケース Ia (参考直線によるケース I の修正)
(b) ケース IIa (参考直線によるケース II の修正)

ケースにあっても、 β 量だけ高い値(β が正のとき)または低い値(β が負のとき)へずれる。

以上述べたケース Ia および IIa に関する数式化から、これらの場合にも、各原子は基本ケース I および II の場合と全く同じような作用をもつことがわかる。すなわち、第一のケースでは、各原子はその有効電子数に比例した影響を物性値におよぼし、第二のケースでは、各原子の影響は有効電子電荷の自乗に比例する。さらに、この影響に対して、原子数には比例するが、原子価には無関係な第二の影響がプラスされる。 $\Delta p = \beta c$ 。ここで、 β は一つの基本項、すなわち添加元素が所属する周期系の周期函数であり、一つの周期内では一定値をとるものとして理解されなければならない。むしろ β はベース金属にも依存する。

この良い例証として Zn および Cd 列金属の添加による Ag の格子常数の変化をあげることができよう。第 11 図に示すように、2本の直線はいずれもある一定値の β を起点としている。同時に、 β が負で α が正の場合には、2ないし3価金属の添加によって、物性は濃度と共に減少するが、同一周期内のより多価金属を添加すると濃度と共に増大することがわかる。 β が正で α が負の場合には、この関係は逆になる。すでに述べた Au の弾性係数の変化がそれである。ここで、一つの周期内における濃度係数の符号の変化は特別の意味はもたない。それは原子価の増大にともなう函数上必然の結果である。これに対し、原子価依存函数の起点としての β の値は基本的要因の一つである。

第 11 図 Zn および Cd 列金属添加による Ag の格子常数の変化と原子価との関係

ケース I および II を異なった方法でさらに変形させることは可能である。ケース Ia および IIa においては、参考直線は添加元素の原子価とは無関係であるが、それを原子価依存的なものとして表わすことができる。すなわち、次式にもとづく参考座標系が成立する。 $\Delta p = \beta c \Delta Z$ 。ケース IIa を例にとると、2 価金属 ($\Delta Z=1$) においては、基本量 $\alpha c \cdot 1$ に付加量 βc が算入され、4 価

金属 ($\Delta Z=3$) においては、基本量 $\alpha c \cdot 9$ に 3 倍の付加量 $3\beta c$ が導入されることになる。

この付加的な影響量をどう理解すべきかという疑問に対する解決は、再び理論物理学の課題である。ここでは、弾性常数理論の場合と同じく、静電的相互作用、イオン核間の相互作用が注目さるべきだろうし、また原子やイオンの大きさの影響と他のパラメーターも考慮すべきであろう。ともあれ、ここで金属材料学者として金属物理学者に改めて次の言葉を贈ることにしよう；むしろ経験的ではあるが、金属材料学の手段を通じて、B 族金属添加による Cu, Ag, Au 固溶体の物性変化の種々なるタイプを系統的に整理することは可能である一と。第 2 表は物性変化の濃度係数 dp/dc に対する関係式とその関係に従う種々なる物性をまとめたものである。

第 2 表 B 族金属添加による Cu, Ag, Au の各種物性変化量と添加金属の原子価との依存関係

物性変化 dp/dc にたいする関係式	物 性
$\alpha \Delta Z$	硬 度 Hall-Petch 関係式の σ_0 , k_y 拡散の活性化エネルギー 電気抵抗の温度係数
$\alpha \Delta Z + \beta$	格子常数 常磁性磁化率 Ag のナイトシフト
$\alpha (\Delta Z)^2$	Ag のナイト線分裂の自乗
$\alpha (\Delta Z)^2 + \beta$	弾性係数, 剛性率 (単および多結晶)
$\alpha (\Delta Z)^2 + \beta \Delta Z$	電気抵抗 ホール係数 R 熱起電力 短範囲規則による $\Delta\sigma$, ΔR 回復段階 IV の活性化エネルギー
$\alpha_1 \Delta Z + \beta_1 + \alpha_2 (\Delta Z)^2 + \beta_2$	単結晶の修正弾性係数
$\alpha (\Delta Z)^2$ $\alpha \Delta Z$	放物線: Ag のナイト線分裂 e^{np} : 積層欠陥エネルギー

7. 結 論

従来測定値を基にして、B 族金属添加による Cu, Ag, Au 固溶体の弾性常数と添加金属の濃度および原子価との関係を考察したが、実験的判定は弾性常数に関する理論的概念と一致することを示した。特に格子常数の変化に対する弾性係数の変化については多くを述べ、さらに B 族金属添加による貴金属の物性変化間の函数関係についても一般的に言及した。

(訳者註: 講演は英語で行なわれたが、本訳はドイツ語による原文に依拠した。両者に多少の表現の差はあらうと思う。その点ご了承ください。)