形状記憶合金のゴム状弾性と 短範囲規則構造

丸 川 健三郎* 土 谷 浩 一**

1. はじめに

形状記憶合金は与えられた条件下で特徴的な擬弾性を示す場合が多いが、その擬弾性として良く知られているものは2種類ある。1つは超弾性(superelasticity)、他の1つがこの小論のテーマであるゴム状弾性(rubber-like behavior)である。これらはいずれもマルテンサイト変態に関係しており、ともに大きな擬弾性歪みが生じるが、その出現の状況は両者でかなり異なっている。

図1(a)に示したように、超弾性では母相状態の試料に応力を加えることによりマルテンサイト相へと変態し、その変態歪みに対応する変形が生じるが、除荷すると母相へと逆変態し、その歪みも消滅する。この様子は以下のように表現できる(右辺が応力下での状態である)。

母相 $\leftrightarrow$ マルテンサイト相 (1)

つまりこの現象は応力誘起相変態であり、応力によって誘起されたマルテンサイト相が、除荷するとその温度での安定相である母相にもどることによって起こる。この際の復元の駆動力は両相の自由エネルギーの差である。

それに対して、ゴム状弾性はマルテンサイト相単相で起こる現象であり、相変態は関与していない。図1(b)でヴァリエント1,2は同じマルテンサイト相の兄弟晶であり、互いに双晶の関係にある。このようなマルテンサイトに応力を加えたとき、その荷重方向に大きな歪みを与える方位のヴァリエント(図のV1)の領域が増大し、その他のヴァリエント(V2)の領域は減少する。このヴァリエントの食い合いはそ

図1 超弾性(a)とゴム状弾性(b)の模式図。

の境界が移動することによってなされる。その後、除荷するとともにヴァリエント配列が再現され、歪みも消滅する。つまり、ゴム状弾性では試料があたかも最初に与えられたヴァリエント配列を記憶しているかのように振る舞うのである。

式(1)に倣えば、この挙動は次のように書くべきであろう。

(V1+V2+……)-マルテンサイト相 $\leftrightarrow$ (V1)-マルテンサイト相 (2)

* 北海道大学教授；工学部応用物理学科

** 北海道大学助手；工学部応用物理学科(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

Rubber-like Behavior and Short Range Ordering in Shape Memory Alloys; Kenzaburo Marukawa, Koichi Tsuchiya (Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: martensitic transformation, rubber-like behavior, short range ordering, copper, zinc, aluminum, pseudoelasticity, aging, diffusion
1995年6月14日受理

しかし、単純に考えると、同じマルテンサイト相のヴァリエーションはすべて同じ自由エネルギーを持つはずであり、除荷後に元のヴァリエーション配列が復元する理由は、一見、何もないように思える。Ölander によって初めて Au-Cd 合金のゴム状弾性が見いだされたのは、実に60年以上も前のことであるが⁽¹⁾、現在にいたってもその理由については定説がない。

筆者らはここ数年、銅系形状記憶合金の時効に関する研究を行ってきたが、最近、ゴム状弾性が時効による短範囲規則構造の変化によって説明できることに気がついた⁽²⁾。

以下、この挙動に関する実験事実を振り返りつつ、その機構についての筆者らのモデルについて述べていく。

2. これまでの研究

Ölander 以後、現在に至るまでゴム状弾性挙動について種々の研究が行われてきた(初期の研究については Otsuka and Wayman によるレビュー⁽³⁾に詳しい)。その結果、この挙動が Au-Cd 合金にのみ見られる現象ではなく、いわゆる熱弾性型のマルテンサイト変態を示す合金においてかなり広範に見られることが明らかになった。例を挙げると、Au-Cd ($\gamma_2'(2H)$ ⁽⁴⁾, $\zeta_2'(\text{trigonal})$ ⁽⁴⁾⁽⁵⁾, In-Tl(fct)⁽⁶⁾, Au-Cu-Zn($\beta_2'(18R)$)⁽⁷⁾, Cu-Zn-Al($\beta_1'(9R)$, $\beta_2'(18R)$)⁽⁸⁾⁽⁹⁾, Cu-Al-Ni($\gamma_2'(2H)$)⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾などである。ここで、括弧中に書いたのは相の名称と結晶構造の略号である。以下、この節では各種合金のマルテンサイト相に見られるゴム状弾性の特徴を、筆者らによる Cu-Zn-Al 合金についての研究⁽⁹⁾を主な例にとって述べる。

一般に生成直後のマルテンサイト相はゴム状弾性を示さず、適当な時間の時効の後初めてこの性質が現れる。ただし In-Tl 合金のマルテンサイト相は例外であり、生成直後からゴム状弾性を示すがこれについては後述する。図2は、均質化処理温度(1133 K)から直接、水中(285 K)に焼き入れて生成した Cu-14 原子%Zn-17 原子%Al 合金の β_2' マルテンサイトの応力歪み曲線が、室温時効とともにどのように変化するかを示したものである。引張試験は 278 K の水中で、歪み速度 $9.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で行った。生成直後は比較的低い応力で変形が進行し、除荷しても歪みが残留する((a))。この際

の歪みがヴァリエーション再配列によるものであることは試験中に表面起伏が次第に消滅することからも明らかである。900 s 室温時効した後の応力歪み曲線((b))では、降伏点が見られるようになる。さらに時効を続けると変形応力が著しく増加し、残留歪みは減少する((c))。この合金では 12 ks の時効ではほぼ完全なゴム状弾性を示すようになった((d))。このような応力歪み曲線から得た見かけの降伏応力と回復歪み率を、時効時間の関数としてプロットしたのが図3である。約 10 ks の時効で変形応力・回復歪み率ともにほぼ飽和値(最大値)に達する。

同様な実験を、均質化後に 673 K ($>M_s$) で 1.8 ks 保持した後に焼き入れた試料について行った結果を図4に示す。図で明らかのように、前述の直接焼き入れ試料の結果と比較すると、同程度の応力上昇を得るのに要する時効時間は10倍以上長かった。これは、直接焼き入れと2段階焼き入れでは試料中に凍結される原子空孔の濃度が違うためであると思われる。ゴム状弾性発現の kinetics が拡散支配であることを裏付けるものである。同様な結果が最近 Au-Cd 合金の ζ_2' マルテンサイトについて得られている⁽⁵⁾。

このような変形応力の時間依存性を最初に示したのは、Birnbaum and Read によるごく初期の論文⁽⁴⁾である。この

図3 Cu-14 原子%Zn-17 原子%Al 合金マルテンサイト相の変形応力と回復歪み率の時効時間への依存⁽⁹⁾。

図2 Cu-14 原子%Zn-17 原子%Al 合金マルテンサイト相の応力歪み曲線の時間変化⁽⁹⁾。tは室温での時効時間。

図4 2段階焼き入れしたCu-14原子%Zn-17原子%Al合金マルテンサイト相の変形応力と回復歪み率の時効時間への依存⁽⁹⁾。

性質はゴム状弾性発現の機構を解明するためにきわめて重要なものであるが、その後の研究で提案されたモデルは、Birnbbaumら自身によるものも含めて、何れもこの点をうまく説明できていない。

Miuraらは、In-Tl合金の超弾性とゴム状弾性についてその温度、組成、ならびに歪み速度への依存に関する詳細な実験を行った⁽⁶⁾。この合金は母相が不規則fcc、これを冷却するとfccマルテンサイトへと変態する。前述のようにこのマルテンサイトは生成直後からゴム状弾性を示す。またその応力歪み曲線は温度のみならず、歪み速度にも大きく依存して変化し、歪み速度が遅いと回復歪みが小さくなる。これから、この合金においても、ゴム状弾性はある程度の時間依存性を示し、拡散の影響下にあるらしいことが分かる。時効の必要がないのはこの合金の融点がかんり低く(～423 K)、低温においても、拡散係数が非常に大きいためであろう。

以上の結果より、ゴム状弾性は、時効中にマルテンサイト相内での拡散によって生じる、何らかの構造変化が原因ではないかと推測される。そのような構造変化はこれまでに観測されているのだろうか？

Ohbaら⁽¹²⁾は、Au-47.5原子%Cd合金(γ_2 (2H)マルテンサイト相の、X線回折プロファイルの時間依存性を詳しく調べた。その結果は、時効後もピークの強度・位置は全く変化せず、僅かにプロファイルの対称性が変化するのみであった。同様な結果が他の合金についても報告されている⁽¹³⁾。このことは、時効により大きな変形応力上昇があるにもかかわらず、格子定数などに反映されるようなマルテンサイト相の平均構造の変化は、非常に小さいことを意味している。

Au-47.5原子%Cd合金のゴム状弾性については、Liebermanら⁽¹⁴⁾がその原因となるような構造変化についてのモデルを提案している。一般に、多重格子構造の結晶の双晶変形では、双晶剪断変形(twinning shear)だけでは空間格

子は保存されても結晶構造は保存されず、さらに原子の微小変位(shuffling)が必要である。Liebermanらはこのshufflingが時間に依存して起こると仮定した。このモデルによると、応力により双晶境界が移動した直後は、shufflingが起こっていないためにその領域は不安定であり、除荷するともとの配列が復元する。しかしshufflingが完了するまで時効すると新しい配列が安定となる。彼らはこれに関連してAu-47.5原子%Cd合金の2Hマルテンサイト相の時効中にX線回折強度が最大で約6%減少すると報告しており、この強度変化がshufflingによるものとしている。

しかし、このモデルによると生成直後のマルテンサイトもゴム状弾性を示すはずであり、変形応力の時間依存性を説明できない。前述の研究でOhbaらは、Liebermanらの提案したshufflingが起こったときに予想される構造因子の変化を計算した。その結果はLiebermanらの測定ともOhbaら自身の測定とも一致せず、上述のshufflingモデルを否定するものとなった⁽¹²⁾。

X線による回折実験以外に、合金中の構造変化を比較的簡単に検知する手段として電気抵抗率の測定がある。筆者らによるCu-14原子%Zn-17原子%Alマルテンサイト相の室温時効による残留抵抗変化の測定値を図5に示した。測定は、直流4端子法により、液体窒素中で行った。時効とともに抵抗率は減少している。この変化は例えば空孔等の格子欠陥密度の変化から期待される値よりも大きく、規則構造の変化によるものではないかと推測される⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

Barcelóら⁽⁸⁾は、Cu-Zn-Al合金に引張応力を負荷して得た単一ヴァリアントのマルテンサイトを時効し、その後の圧縮変形によって現れるゴム状弾性について調べた。この場合、試料にヴァリアント境界が存在しない状態で時効しているので、この結果はゴム状弾性がヴァリアント界面での構造変化ではなく、ヴァリアント内部の変化に原因があることを示している。彼らはまた、母相のほぼ完全なL2₁構造を引き継いだマルテンサイト中に熱平衡的に存在する不規則原子

図5 Cu-14原子%Zn-17原子%Al合金マルテンサイト相の残留抵抗の時効時間への依存。

図6 Cu-14 原子%Zn-17 原子%Al 合金マルテンサイト相の逆変態開始温度 A_s と終了温度の時効時間への依存⁽⁹⁾.

対の存在を仮定し、その周囲でのヴァリアント交代による原子配列の変化が自由エネルギーの上昇をもたらすというモデルを提案した⁽¹⁷⁾。しかし、このモデルも応力の時間依存との関連が不明瞭であり、さらに $L2_1$ 型構造にしか適用できないという難点を持っている。

ゴム状弾性以外に Cu-Zn-Al 合金のマルテンサイトの時効効果として知られているものに、その逆変態温度が著しく上昇する、いわゆる安定化現象がある。図6は既述の合金における逆変態温度の時効時間への依存性を調べた結果である⁽⁹⁾。この図と図3との比較により、安定化による変態温度変化とゴム状弾性における変形応力の上昇はほぼ同じ時間依存を示すことが明らかである。このような2つの時効効果の間の強い相関は、これらが同じ原因によるものであることを示唆していると思われる。

この節で述べてきた実験事実を総括すると、ゴム状弾性のモデルは少なくとも以下の要求を満たさなくてはならないことが分かるであろう。

- ① 応力-歪みサイクルにおける復元駆動力を説明できること。
- ② 合金の種類や、結晶構造によらず適用できるモデルであること。
- ③ 時効の効果、特に変形応力の時間依存性を説明できること。
- ④ 時効による構造変化はマルテンサイトの平均構造を変えないものであること。
- ⑤ ヴァリアント界面の有無に無関係なモデルであること。

次節ではこれらの条件を満たすべく、最近著者らが提案したモデル⁽²⁾について説明する。

3. ゴム状弾性の短範囲規則構造(SRO)モデル

まず、上述の⑤より考えられるように、ゴム状弾性の原因となる構造変化としては試料中に均質に起こるものを考えなければならないであろう。このようなものとして長範囲規則構造と短範囲規則構造がある。もし時効によってこれらの構造が変化すれば当然自由エネルギーが変化するのでゴム状弾性の復元駆動力を与えるかもしれない。しかしこれらのうち長範囲規則構造が不適当であることは容易に説明できる。つまり長範囲規則度を与える各サイトの平均占有確率はヴァリアント交代においても変化しないので、ゴム状弾性の駆動力とはなり得ないのである。これに対し、短範囲規則構造は以下に示すようにヴァリアント交代で変化するので復元駆動力を与えることができる。さらに上記、②～⑤の条件を満たす

図7 (a) B2 構造の母相における原子配列の(001)面上への投影。(b) (a)がベイン変形により $[010]_\beta$ 方向に伸長してできた $L1_0$ マルテンサイト相。(c) 時効後のマルテンサイト相。(d) (c)のベイン軸が $[100]_\beta$ へと変化してできるマルテンサイト相。

ことも明らかで、ゴム状弾性の原因としてきわめて有力な候補と思われる。以下、復元駆動力についてさらに定量的な評価を試みる。

ここでは簡単のために取り扱う系を2元系合金($A_{1-x}B_x$)として話を進めるが、若干の修正により3元系合金にも適用可能である。また、母相は2つのサイト(α と β)からなるB2構造とする。図7(a)に示したのは母相の原子配列を(001) $_{\beta}$ 上に投影したものである。黒のシンボルは α サイト、白は β サイトを表す。これを冷却すると3つの $\langle 100 \rangle_{\beta}$ 軸の何れかをベイン軸としてマルテンサイト相へと変態する。ここではマルテンサイト相の構造を $L1_0(3R)$ であるとすると、図7(b)は(a)が $[010]_{\beta}$ は方向に伸長してできたマルテンサイト相(ヴァリエント1とする)である。良く知られているようにマルテンサイト変態は無拡散変態であるので、原子の規則配列は母相からマルテンサイト相へと直接継承される。つまり変態直後のマルテンサイト相は母相で安定な原子配列を行きがかり上、譲り受けていると言える。ただし、それが必ずしもマルテンサイト相で安定な原子配列と一致するとは限らないので、時効すると原子の再配列が起こる。

ここで図7(a)と(b)に示した原子配列とその自由エネルギーの関連についてもう少し詳しく検討してみる。一般に、温度 T における合金の自由エネルギー G は以下のように表される。

$$G = H - TS \quad (3)$$

ここで H はエンタルピー、 S はエントロピーを表す。エンタルピーは合金濃度に依存する純金属項、 H_{ave} 、と合金項、 H_{ord} 、の和で表されるが、前者は原子配列に依らないので以下の議論では考察する必要がない。またエントロピーは原子配列項と熱振動項に展開できるが、ゴム状弾性に関する限り重要ではないのでこれ以上述べない。

規則合金中の原子配列は、各種の確率変数によって記述できる。例えば、 P_A^{α} は α サイト上にA原子のある確率、 $P_{AB}^{(1)}$ は第1最近接にある原子対が異種原子対である確率を表す。また、 $P_{AB}^{(2)}$ はボンドの両端のサイトに着目すると両端が異種サイトである確率 $P^{(id)}$ と、同種サイトである確率 $P^{(is)}$ に分けられる。合金エンタルピーが原子対間の相互作用でのみ記述されるとすると、

$$H_{ord} = \sum_n \frac{Z^{(n)}}{2} \Phi_{AB}^{(n)} P_{AB}^{(n)} \quad (4)$$

のように表現される。ここで $Z^{(n)}$ は第 n 最近接位数、 $\Phi_{AB}^{(n)}$ は対交換エネルギーである。

図7(a)の母相中では、最近接原子対はすべて異種サイト同士、第2最近接原子対は同種サイト同士のボンドであるので、 $P_{AB}^{(1)} \equiv P^{(1d)}$ 、 $P_{AB}^{(2)} \equiv P^{(2s)}$ となる。Bragg-Williams-Gorsky近似を用いると、これらは濃度 x と長範囲規則度パラメータ η ($\equiv (P_A^{\alpha} - P_A^{\beta})/2$)を用いて、以下のように表される。

$$P^{(1d)} = 2x(1-x) + 2\eta^2 \quad (5)$$

$$P^{(2s)} = 2x(1-x) - 2\eta^2 \quad (6)$$

このような原子配列の母相がマルテンサイト変態を起こして、図7(b)の $L1_0$ 相になった直後の最近接異種ボンド確率は

$$\begin{aligned} P_{AB}^{(1)} &= \frac{8}{12} P^{(1d)} + \frac{4}{12} P^{(2s)} \\ &= 2x(1-x) + \frac{2\eta^2}{3} \end{aligned} \quad (7)$$

となる。式(5)と式(7)を比較して分かるように、マルテンサイト変態によって $P_{AB}^{(1)}$ の値は低下する。なぜならばマルテンサイト相における12本の最近接ボンドのうち、4本は(図中の1と1'など)母相中の第2最近接ボンドを引き継いでいるからである。このマルテンサイトを時効すると、一旦低下した $P_{AB}^{(1)}$ が増加するように、すなわち短範囲規則構造が発達するように原子の再配列が起こり、系のエネルギーは低下する。図7(c)中に破線で示した円は、0原子を中心とし最近接原子間距離を半径とする球の投影である。この球内では時効により異種原子対の存在確率が増加する。このような時効後のヴァリエント1における $P_{AB}^{(1)}$ は以下の式で表される。

$$P_{AB}^{(1)}(V1) = \frac{8}{12} P^{(1d)*} + \frac{4}{12} P^{(1s)*} \quad (8)$$

ここで、*は各量の時効後の値を示す。

ゴム状弾性はこのような時効されたマルテンサイト相で発現すると考えられる。図7(d)は時効後荷重を負荷することによってベイン伸長軸が変化し、ヴァリエント1がヴァリエント2へと変化した時の様子を表したものである。

一見して明らかなのは、ヴァリエント変化によって、破線円が楕円形に変化していることである。これは短範囲規則構造がヴァリエント変化では保存されないことを示す。さらに詳しく見ると、(c)で0原子の最近接位置にあった2つの原子(1と1')が(d)では第2最近接位置にあり、それに変わって、第2最近接位置にあった原子(2と2')が新たに最近接原子となっている。したがってこの時、ヴァリエント2内での異種ボンド確率は

$$P_{AB}^{(1)}(V2) = \frac{8}{12} P^{(1d)*} + \frac{2}{12} (P^{(1s)*} + P^{(2s)*}) \quad (9)$$

と表される。したがって図7(c)と(d)の状態の間の自由エネルギーの差は、

$$\Delta H_{rubber}(V1 \rightarrow V2) = \Phi_{AB}^{(1)} (P^{(2s)*} - P^{(1s)*}) \quad (10)$$

となる。一般に短範囲規則構造の発達によって最近接対の異種ボンド確率は第2最近接のそれより高くなるので、上式の括弧内は負である。また規則合金では $\Phi_{AB}^{(1)} < 0$ であることに注意すれば上式がヴァリエント交代による自由エネルギーの増加を表していることが分かる。このエネルギー差は図7(d)で与えた外部の荷重と釣り合っているはずで、もし荷重を除けば自然に元の(c)のヴァリエントへ戻るべきである。すなわち式(10)がゴム状弾性における復元駆動力に相当しているのである。

4. 実験との比較

定量的に式(10)を見積もるには $P^{(1s)*}$, $P^{(2s)*}$ を求める必要がある。そのためには, 前述の BWG 近似のような点近似では不十分であり, さらに精度の高い計算が必要である。ここでは正 4 面体近似のクラスター変分法⁽¹⁸⁾により $P^{(1s)*}$ および $P^{(2s)*}$ を求めた(ただし, 正 4 面体近似では $P^{(2s)*}$ は直接は求められないので, この項はクラスター法で求めた長範囲規則度から算出した)。系を Cu-30 原子%Zn と仮定し, Hsu らによる $\Phi_{AB}^{(1)}$ の値 ($\Phi_{AB}^{(1)} = -290$ k, k はボルツマン定数)を用いると, $\Delta H_{\text{rubber}} = 175$ J/mol が得られた。

この値は次式によって変形応力, σ に換算することができる。

$$\Delta H_{\text{rubber}} = \mu \sigma \gamma V \quad (11)$$

ここで, μ は Schmid 因子, γ はヴァリアント交代で生じる歪み(マルテンサイト変態歪みで近似する), V はモル体積である。これらに適当な値($\mu = 0.37$, $\gamma = 0.19$ and $V = 7.6 \times 10^{-6}$ m³)を代入すると, $\sigma = 327$ MPa が得られた。実験によって得られた応力はおおよそ 48 MPa であり, 理論値のおおよそ 1/7 であるが両者の比較にはいくつか留意すべき事項がある。まず, 理論値はあくまで室温での平衡構造に対応する値であるのに対し, 実験値はこの温度での約 10 ks の時効中に発達した SRO に対応している。したがって, ここでの理論値はあくまでもその上限を与えるものと解釈されるべきであろう。さらに, 各パラメータの値にもいくらかの誤差がある。これらを考慮するとほぼ満足すべき一致が得られていると言えよう。

5. おわりに

筆者らによる SRO モデルはゴム状弾性についての重要な実験事実を定性的にも, また定量的にもかなりうまく説明できることを示してきた。SRO は時効により徐々に発達すると考えられるので, 復元駆動力や変形応力の時間依存性が無理なく説明できる。また, 一般に合金の残留抵抗は $P_{AB}^{(1)}$ に比例して減少することが知られている⁽¹⁶⁾。したがって時効により短範囲規則構造が発達するという仮定は, 残留抵抗が減少するという実験結果とも一致し, 相の平均構造が大きく変化しないという条件も満足する。また, 短範囲規則構造は様々な合金に存在することが知られているので, このモデル

は不規則合金を含む様々な合金系にも適用できると思われる。

なお, 図 6 に示したようにゴム状弾性と安定化現象の間に強い相間があることは明らかである。したがって安定化も SRO の変化が原因である可能性が高い。ただし安定化の方が現象としてより複雑であり, SRO 以外の寄与も無視できないかもしれない。現在, この現象について実験的・理論的な検討を進めているところである。

文 献

- (1) A. Ölander: J. Am. Chem. Soc., **54**(1932), 3819.
- (2) K. Marukawa and K. Tsuchiya: Scrip. Metall. Mater., **32**(1995), 77.
- (3) K. Otsuka and C. M. Wayman: Reviews on the Deformation Behavior of Materials, **2**(1977), 81.
- (4) H. K. Birnbaum and T. A. Read: Trans. Metall. AIME, **218**(1960), 662.
- (5) Y. Nakajima, S. Aoki, K. Otsuka and T. Ohba: Mater. Lett., **21**(1994), 271.
- (6) S. Miura, M. Ito and N. Nakanishi: Scrip. Metall., **10**(1976), 87.
- (7) S. Miura, S. Maeda and N. Nakanishi: Philos. Mag., **30**(1974), 565.
- (8) G. Barceló, R. Rapacioli and M. Ahlers: Scrip. Metall., **12**(1978), 1069.
- (9) K. Tsuchiya, K. Tateyama, K. Sugino and K. Marukawa: Scrip. Metall. Mater., **32**(1995), 259.
- (10) H. Sakamoto, K. Otsuka and K. Shimizu: Scrip. Metall., **11**(1977), 607.
- (11) H. Sakamoto, Y. Kijima, K. Shimizu and K. Otsuka: Scrip. Metall., **15**(1981), 281.
- (12) T. Ohba, K. Otsuka and S. Sasaki: Mater. Sci. Forum, **56-58**(1990), 317.
- (13) 大庭卓也, T. Finlayson, 中嶋陽一, 大塚和弘: 日本金属学会春期大会講演概要, (1995), 315.
- (14) D. S. Lieberman, M. A. Schermerling and R. W. Karz: *Ferroelastic "Memory", and Mechanical Properties in Gold-Cadmium, Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum Press, New York, (1975), 203.
- (15) P. L. Rossiter: *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*, Cambridge University Press, Cambridge, (1987).
- (16) W. Pfeiler: Acta Metall., **36**(1988), 2417.
- (17) M. Ahlers, G. Barceló and R. Rapacioli: Scrip. Metall., **12**(1978), 1075.
- (18) R. Kikuchi: J. Chem. Phys., **60**(1974), 1071.

校正時追記: ごく最近ゴム状弾性について下記のレビュー論文が発表された。

R. W. Chan: Nature, **374**(1995), 120.