

特 別 講 演

金属固溶体の内部微細構造に関する研究方法

ヴェルナー・ケスター* (翻訳) 竹内 庸**

Methoden und Ergebnisse einer verfeinerten Konstitutionsforschung.

Dr. Prof. Werner KÖSTER

I. ま え が き

今世紀の初めに、主として G. TAMMANN によつて手がけられた金属合金の状態図的研究とは、まずなによりも、各相の存在領域ないしは空間を互いに区切ることであつた。つまり均一、不均一領域の状態およびそれらの拡がりをも決定することが与えられた課題であり、それを解決するためにとられた実験方法は、熱分析と組織検鏡とであつた。また、たとえば、1930年代に GRUBE らによつて行われた二元系合金の電気伝導度と帯磁率に関する一連の系統的な研究がそうであつたように、金属合金の物理的性質の濃度あるいは温度依存性を測定し評価するという、いわば、より拡張された熱分析においてもまた、意図するところは同じであつた。

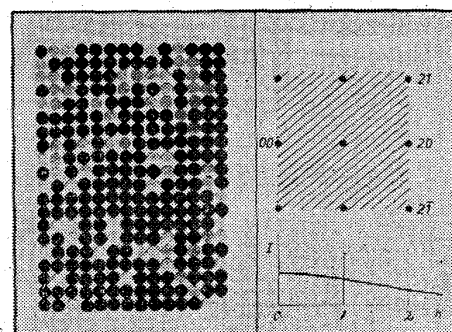
更に、X線の金属研究への導入についても同じことがいえる。それは、まず第1に、組成との関連において格子常数を決定し、一定の相に一定の結晶構造を付与するという役割を通じて、やはり上に述べたような目的のために応用されたのである。しかしながら、X線の応用に関して、まもなく明るみにてたもう一つの事実は、均一相内の原子配列の様相を認知することができるということであつた。このことについては、すでに1920年代の初期に観察された固溶体内の明確な規則的原子配列すなわち、長範囲規則格子の実証を指摘すればよいだろう。

ところで、最近に至り、固溶体の統計的な原子分布からの微少な偏倚、すなわち、短範囲規則 (Nahordnung) あるいは短範囲凝集 (Nahentmischung) と呼ばれる原子配列を実証するためのX線的方法の研究が漸く結実した。この方法は、X線像のバックグラウンドの黒化強度分布に基くものであり、金属固溶体の原子配列に関して、一つの直接的な解明を与えるところから、金属合金の微細構造に関する状態図的研究を可能ならしめる有力な手段の一つとなつたのである。したがって、まず、この問

題について考察することにしてしよう。

II. 放射線物理学的方法

第1～7図は固溶体の原子配列の一例で、280個の原子を含む二次元的断面を示す。図の左半分は、その結晶模型、右はX線回折像および(00)点から(20)点に至

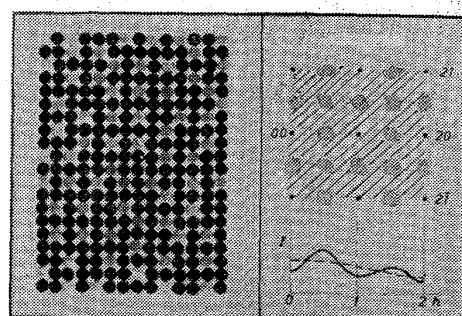


第1図 理想的固溶体 (V. GEROLD)

左: 二次元的原子配列模型

右上: 二次元的散乱図形

右下: (00)点から(20)点までの光度計曲線



第2図 短範囲規則 (V. GEROLD)

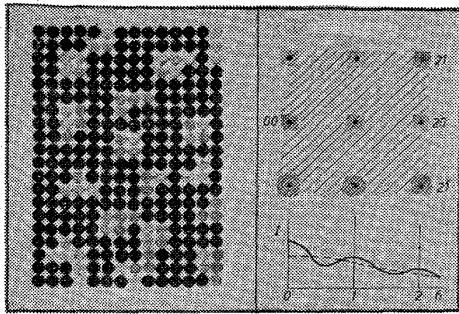
左: 二次元的原子配列模型

右上: 二次元的散乱図形

右下: (00)点から(20)点までの光度計曲線

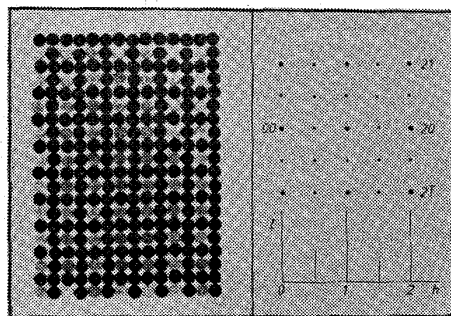
* マックス・プランク金属研究所長, シュツットガルト工科大学正教授, 哲博, 名誉工博

** 東北大学金属材料研究所



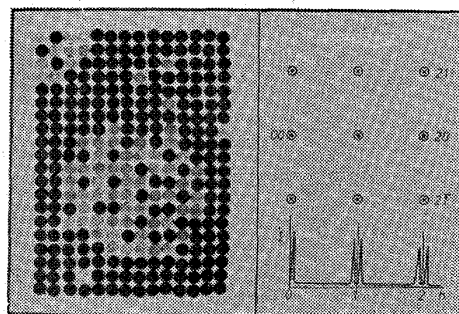
第 3 図 クラスターの形成 (V. GEROLD)

左: 二次元的原子配列模型
 右上: 二次元的散乱図形
 右下: (00)点から(20)点までの光度計曲線



第 4 図 長範囲規則 (V. GEROLD)

左: 二次元的原子配列模型
 右上: 二次元的散乱図形
 右下: (00)点から(20)点までの光度計曲線



第 5 図 球状 G.-P. 帯

左: 二次元的原子配列模型
 右上: 二次元的散乱図形
 右下: (00)点から(20)点までの光度計曲線

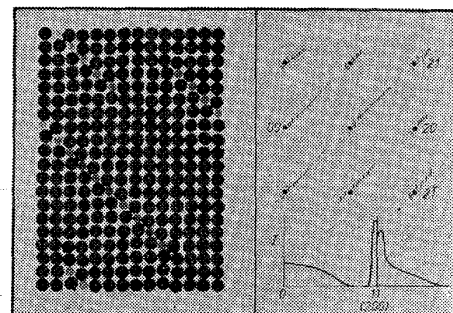
る散乱バックグラウンドの強度分布である。固溶体は灰色のA原子と黒色のB原子とから成る 25 at-% 合金で、それぞれ第4番目に当る原子が灰色に着色されている。

第1図に示した固溶体は、完全に不規則な原子配列をもっている。この不規則性は、X線的には固溶体結晶からの基本反射間の散漫散乱(ラウエ散乱)—その強度は散乱角の増加と共に減少する—から実証される。実際の固溶体においては、原子は完全に統計的に不規則に分布しているわけではなく、その分布は、多かれ少かれ不規則分布から明らかに偏倚している。すなわち、各々の原子

は、異種原子によつて圍繞されようとするか (Nahordnung, 第2図) さもなくば、最隣接原子として同種原子を引きつけるか (Nahentmischung, Clusterbildung, 第3図) のいずれかの傾向をもつ。このため単色ラウエ散乱に、ある転調が現われてくる。Nahordnung の場合には、固溶体結晶からの基本反射間の散乱バックグラウンドに強度の山が現われ、Nahentmischung の場合には基本反射と直接接するところに山が存在する。Nahordnung および Clusterbildungのいずれも、本質的には合金原子相互の化学的置換作用によってひきおこされる現象であり、したがって、熱力学的には安定な単一相内の濃度偏倚が問題となるわけである。

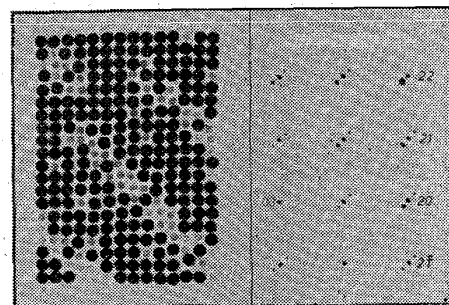
長範囲規則格子への移行のさいには、いわゆる重格子と称する新しい回折線が現われる。この場合、散漫な Nahordnung の山が次第に鋭く鮮明となり、ついに固溶体結晶からの基本反射と同程度の鋭さに達し、同時に散漫な散乱バックグラウンドは消滅する。(第4図)

不安定な固溶体の時効過程におこる原子の凝集現象がそうであるように、同種原子の凝集がある一定の大きさ以上になると、いわゆる Guinier-Preston 帯が形成される。これは一次反射と固溶体結晶よりの基本反射との近傍に現われる散漫ラウエ線の局部集中から明らかに認められる。この G.-P. 帯の生成時期は、熱力学的に



第 6 図 平面状 G.-P. 帯 (V. GEROLD)

左: 二次元的原子配列模型
 右上: 二次元的散乱図形
 右下: (00)点から(20)点までの光度計曲線



第 7 図 板状 G.-P. 帯 (V. GEROLD)

左: 二次元的原子配列模型
 右: 二次元的散乱図形

は、二相共存状態であるけれども、反面、クラスター分布を支配すべき帯域の数および大きさに関する平衡はなんら存在しない。なぜなら、帯域は等温熱処理中に連続的に成長するからである。

G.-P. 帯はさまざまな形態をとりうる。もし合金原子間の原子半径の差が僅少であれば、第5図に示すような球状帯を形成し、かつ付図のようなX線回折像が得られる。もし原子半径の差が大きい場合には、第6図に相当するような平面状帯を形成する。なおこの図においては、灰色の原子含有量は、7.5 at.-% に減らされている。なぜなら、実際この種の帯域は、通常 2~3 at.-% の合金にのみ形成されるからである。この帯域に、第7図に示すような週期的な板状の原子配列、すなわち、合金原子に富む平板とそれに乏しい平板との交互配列がおこると、散乱図形に衛星斑点があらわれる。それは多結晶体における Debye-Scherrer 干渉図の側帯に対応する。

以上述べたことを要約すると、X線回折像を極めて精密に検討することにより、固溶体結晶格子の構造をより微細にわたって理解することができるといえよう。Nahordnung および Clusterbildung における、いわば短範囲規則係数 (Nahordnungskoeffizient) ともしうべきものが決定されるだろうし、また、帯域形成のさいには、その形状、大きさおよび数、あるいは帯域内外の濃度が明らかにされるだろう。

電子線および中性子線による構造解析の可能性については、ここでは、ごく簡単に触れることにする。X線による構造解析が困難な場合とか、またはX線の適用が本質的に不可能な場合には、しばしば、電子線もしくは中性子線を用いて構造を決定することができる。たとえば重元素原子と結合している軽元素原子の状態を調べることや、また原子番号の殆ど等しい原子同志を区別することが可能であり、さらに、電子および中性子は、それぞれ一つの磁気能率をもち、それが磁性合金の磁気能率と相互作用をおこすというところから、この種合金の磁気的構造を決定することも充分可能である。

思うに、今日の我々は、こうした組織構造の研究に関連したさまざまな可能性をもっているということは、幸福といわなければなるまい。なかでも、X線回折像は、間接的な解明であるとはいえ、一つの正確な概念を我々に与えることは先に述べた通りであるが、一方、この種の直接的な観察手段としての役割をになうのが電子顕微鏡である。電子線の応用によって、顕微鏡の分解能は著しく向上し、更に、透過法による金属薄膜の直接観察が可能となるにおよんで、極端に微少な範囲の組織構造が明らかにされるようになったのである。こうした放射線

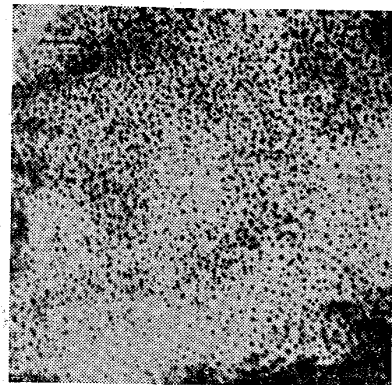


写真1 Al-4.4%Ag 合金の電子顕微鏡組織, 525°Cより焼入れ後, 160°Cに5日間加熱 (B. B. NICHOLSON, J. NUTTING)

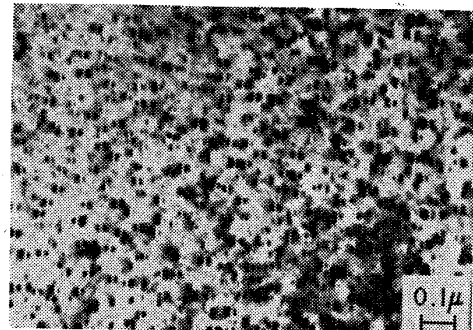


写真2 時効した Fe-Ni-Ti 合金の電子顕微鏡組織 (G. R. SPEICH)

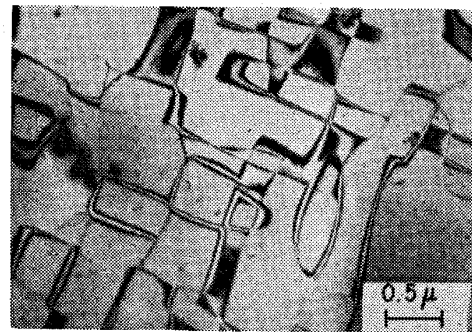
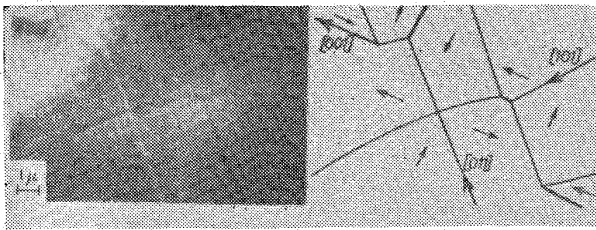


写真3 Au+24.4 at-%Cu 合金のドメイン構造 (M. J. MARCINKOWSKI)

物理学的なうらづけの下に、現に進められている合金の構造に関する研究のうち、電子顕微鏡的に明るみに出された次の三つの現象について述べよう。すなわち、低温時効のさいの帯域形成、長範囲規則相のドメイン構造および強磁性結晶体の細分化つまり Weiß の磁区構造についてである。写真1は、時効性 Al-Ag 合金の低温時効のさい、銀原子の凝集によって形成された球状帯を示す。この帯域の直径は、10~30 Å である。この場合、銀の吸収係数が高いので、銀濃度の異なる領域は、互いに明確なコントラストをつくるのである。

この条件が充されない場合でも、もし、マトリックス



(a) (b)

写真4 純鉄にあらわれたWeißの磁区構造と、その磁化方向 (R. C. GLENN)

と析出相間の原子半径の差が大きいならば、クラスター形成期において、ある凝集的析出が観察されるが、この析出粒子の周りに生じた応力場によって回折効果が惹きおこされる。写真2は、面心立方晶構造をもつFe-30%Ni-5.8%Ti合金にあらわれたチタンクラスターのコントラスト作用を示すものである。

次に写真3に一例として挙げたCu₃Auの組織が示すように、電子顕微鏡の観察によって、長範囲規則相における逆位相領域の境界が明瞭に識別されるし、また、強磁性結晶体については、同じスピ方向をもつ領域の観察からその磁性体の構造が明らかにされる。写真4(a)は、高純鉄の立方体面上の磁壁の状態を示し、同じく写真4(b)には、その磁化ベクトルの方向が示されている。図から明らかに、180°壁は[100]方向に、90°壁は[110]方向に横わっている。

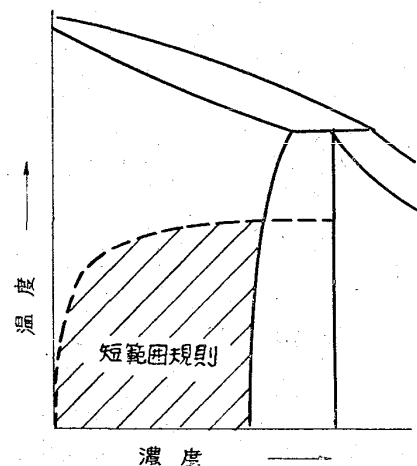
とにかく、透過撮影と電子線回折撮影とを結合した観察手段により、同一試料のマイクロ組織、結晶構造あるいは結晶境界面の構造を撮影ないしは決定するところまで、電子顕微鏡の応用が許されているとすれば、金属合金の内部微細構造の研究、とりわけ、規則不規則変態、析出現象および格子変態の追求にたいする電子顕微鏡の意義は、まことに明白といわなければならない。

さて、ここで、電気的、磁氣的または光学的性質の濃度、温度ないしは熱処理依存性に関する研究に目を向けることにしよう。この方法もまた、金属合金の構造に関するより深い理解へと我々を導くことは明らかである。ここでは、再び熱分析という、いわば昔ながらの砦に立ちかえるわけだが、しかし、今日では、測定結果にたいして金属物理の知識を以前よりもはるかに広範に導入すべき立場にある。かくて我々の前には、二つの探求の道が開かれている。まず、第一の道は、金属合金の原子配列が完全に不規則な原子分布状態からどのような傾向で偏倚しているか、同様にまた、その偏倚の大きさはどの程度なのかを決定しようとする。この行き方が、とりもなおさず、X線回折像の精密研究の目指すところに外ならない。さて第二の道は、原子自体の中味に踏み入る。

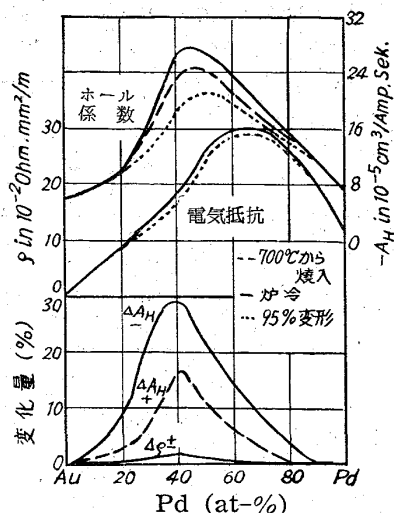
すなわち、原子外殻の電子分布状態を明らかにするための鍵をつかもうとする。むろん、こうした原子内部の状態あるいは変化を直接観察した実験は、今のところ、何一つないし、また、この種の理論上の疑問にたいする定量的な解答に出会うことも稀である。にもかかわらず、とにかく今日の理論を背景として、実験事実とそれにたいする理論的考察との相互一致を見出して行くことの中に、恐らく真実に触れ合う可能性がある筈である。従って、このさい、金属学が、主として合金という複雑な物質を扱うものであり、一方、理論はできるだけ単純化された物質にたいして試みられ、展開されるものだというような、偏つた特権的な見方をしようとは思わない。この講演の本意も、実はそこにあるといってもよい。

III. 金属固溶体の原子的構造

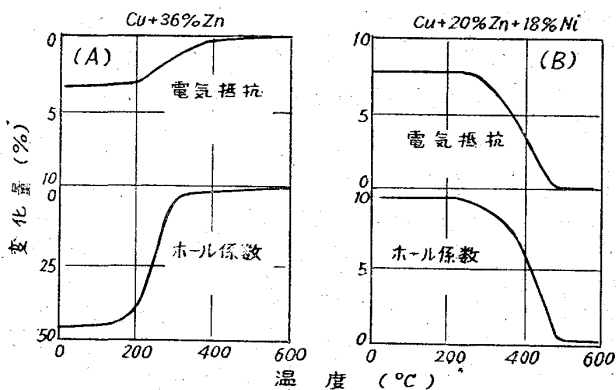
さて、我々に与えられた第一の課題は、固溶体その原子的構造の上から詳細に吟味することであるが、それは当然、古典的な意味での状態図的研究、すなわち、固溶体の組織構造の問題に連なってくる。従来、長範囲規則格子の領域のみは、平衡状態図の中に記載されてきている。しかし、Nahordnung または Nahentmischung は、いずれも固溶体の特性にとって、不可欠の意義をもっているにもかかわらず、これらが形成される領域は、全く、採り入れられていない。本来、平衡状態図は、たとえば第8図のように表現されなければなるまい。つまり、固溶体領域内に、Nahordnung もしくは Nahentmischung のおこる境界線がひかれるべきだろう。Nahordnung は、通常、温度の低下と共に徐々に現われてくるから、それは必ずしも、明確な一定した温度をとらない。しかし、Nahordnung のパラメーターは、ある特定の温度で著しく増大するから、大局を洞察する



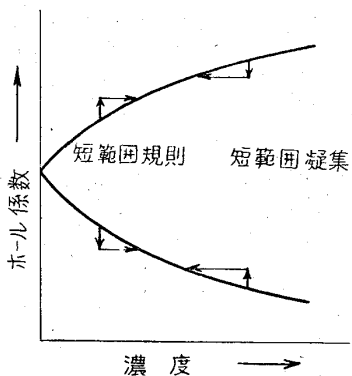
第8図 短範囲規則をもつ状態図 (W. KÖSTER)



第9図 Au-Pd 二元系合金の電気抵抗とホール係数 (W. KÖSTER, D. HAGMANN)



第10図 電気抵抗およびホール係数と加熱温度との関係 (W. KÖSTER, W. SCHÜLE)



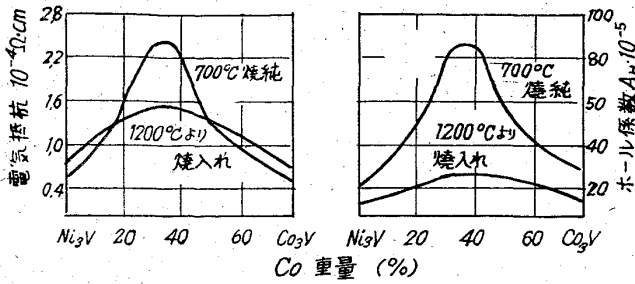
第11図 熱処理によるホール係数の変化 (W. KÖSTER)

意味においては、充分正確に表示できよう。

固溶体内の Nahordnung の変化過程を追求するための有力な手段の一つは、ホール係数の測定である。経験によれば、この種の相内変化は、電気抵抗にたいしてよりも、はるかに著しく、ホール係数にたいして影響することがわかった。前者の電気抵抗の変化は、ただだか1

~2%、場合によっては、ほとんど認められないこともあるが、後者のホール係数の変化は、多くの場合10~40%に達する。第9図にその一例を示す。これは、Au-Pd合金の電気抵抗とホール係数の濃度依存性を示したものであるが、破線は、700°Cから焼入したもの、実線は同じく700°Cから除冷したもの、点線は95%冷間加工したものの測定結果である。図から明らかに、20~80% Pd合金に一つの状態変化がおり、そのさい、電気抵抗およびホール係数の絶対値の増加をとまうことがわかる。なかでも、40 at.-% Pd合金の変化が最も著しいが、この場合の電気抵抗の変化は、2%にすぎないのに反し、ホール係数のそれは30~40%にも達する。

さて、熱処理による電気抵抗ならびにホール係数の変化を追求していけば、むしろ、ある状態変化のおこる温度を決定することができる。たとえば、36% Znを含む Cu-Zn 固溶体における状態変化の温度は、第10図(A)に示すように約300°Cであり、また、Cu-20%Zn-18% Ni 固溶体のそれは、第10図(B)のごとく、約500°Cに横わっている。しかし、一体そこでは Nahordnung がおこっているのか、それとも Nahentmischung なのかという疑問が当然でてくるが、これについては、実に沢山の実験的事実に基いた簡潔で納得しやすい考察の結果、次のような経験的法則が、かなりの確実さで成立することを見出した。すなわち、均一相の状態変化の結果、ホール係数が、丁度、基金属に合金元素を添加したときのそれと同一の方向に変化するような場合には、Nahordnung がおり、これと逆の方向に変化する場合には、Entmischung がおこる。第11図には、ホール係数と濃度との関係を図解的に示したものである。図中の矢印が、熱処理によるホール係数の変化方向を示すが、左が Nahordnung の場合であり、右が Nahentmischung の場合である。ホール係数の測定は、普通に存在する、いわゆる、混合伝導体の伝導性が、電子伝導に基くものか、それとも正孔伝導が優先しているのかを明らかにする。ある金属の伝導特性は、合金になると、添加された原子の電子的構造に応じて、電子伝導的か、もしくは、正孔伝導的か、いずれかの方向にその重心を移動する。かくて、ある平均的なエネルギー水準の下に、原子混合体の電子状態の平衡があらわれてくる。もしも一つの原子が異種原子と隣り合う確率が、統計的な原子分布のそれよりも大きいならば、この種の平衡が極めて容易におこるだろうことは、直ちに理解できる。つまりこのことは Nahordnung は一つの強い合金形成の方向に作用していることを意味している。これにたいし、もしも、一つの原子が同種原子と隣り合う確率が、統計的



第12図 Ni₃V-Co₃V 系合金の電気抵抗とホール係数 1200°C からの焼入れ試料に対する700°C 焼鈍処理の影響 (W. KÖSTER, F. SPERNER, W. SCHÜLE)

分布の場合よりも大きいとき、つまり、Clusterbildung がおこるならば、電子の相互交換は減ずることになるだろう。熱処理による合金のホール係数の変化は、基金属にたいする合金元素の添加の効果にくらべると、比較的小さい。その大きさは、あたかも、合金元素が2~3% 分だけ多量に (Nahordnung) もしくは少量に (Nahentmischung) 添加された場合と同程度であるのが普通である。

以上述べたような方法で、固溶体の微細構造に関する状態図的研究が行われたが、その結果について報告する前に、次のことを指摘しておきたい。すなわち、固溶体の電気抵抗は、Nahordnung によって増大することもあれば、減少することもあり得るという点である。ここで、まず、何よりも、いわゆる“K-効果”について言及したい。そもそも、この事実が、“K-効果”と名付けられて世に現われたとき、人はそれを、ただ驚くべきこととして受け入れるしか術はなかった。なぜなら、それまでは、この種の現象にたいして、長範囲規則の考えを導入するのが習いであったし、それは常に電気抵抗の低下をとまなうからである。ところが、実際は必ずしも電気抵抗は低下するとは限らず、時として、それとは逆のK-効果が観察されるという仕儀に相成ったわけである。たとえば、Co₃V-Ni₃V 系固溶体の場合であるが、第12図に示すように、Co₃V および Ni₃V の電気抵抗は、いずれも、長範囲規則によって低下するにもかかわらず、この系の中間を占める合金範囲においては、電気抵抗は増大してくる。

固溶体におけるA原子からB原子への移行は、一つの摂動状態である。Nahordnung の場合には、A原子の周りにB原子が入り込む確率は、不規則な原子配列の場合よりも大きいから、A→B移行の平均数は大きく、したがって、その残留抵抗は、統計的原子分布のそれよりも高い。これに反し、Nahentmischung の場合には、事情が逆になる。しかし、長範囲規則格子は、その周期

第1表 各種固溶体の電気抵抗およびホール係数の熱処理による変化の方向 (W. KÖSTER)

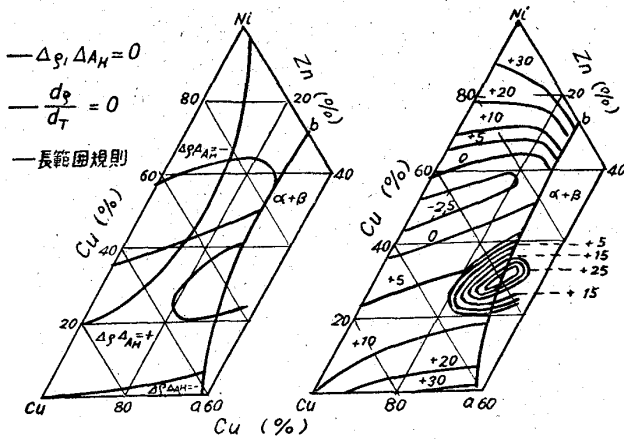
例	$\Delta\rho$	$R_{Leg.} \Delta R$	合金
短範囲	-	- -	Cu+Zn, Al, Ga, Mn Ag+Zn, Cd, Al, Jn
規則	+K	+ +	Au-Pd, Au-V, Pd-V Cu-Ni-Zn, Cu-Au, Au-Ni
	+K	- -	Ni-Cr, Ni ₃ V-Co ₃ V Mitte
短範囲	-	- +	Cu-Ge, Ag-Mn ?
	-	+ -	Cu-Ni
凝集	+	- +	冷間時効性 Al 合金
	+K	+ -	Ni-Zn ?

的原子配列のゆえに、残留抵抗は極めて小さいので、もし Nahordnung が、長範囲規則状態に接近してくると、それは、完全に不規則な原子配列をもつものよりも、小さい残留抵抗をとりうる。

第1表は、固溶体の構造について、これまで見出された結果をまとめたものである。この場合、合金は、Nahentmischung および Nahordnung——これには、電気抵抗の減少をとまなうものと増加をとまなうものとの二通りある——によって分類整理されている。表から明らかに、これらの秩序性は、広い範囲に行きわたっていること、そして固溶体の状態を深く理解するためには、その微細構造に関する精妙な研究が、何よりも必要であることを知るであろう。加うるに、これらの知識は極めて実用的な意味合いもあわせ持つていることを見逃してはなるまい。Nahordnung を示すすべての合金は結晶粒が充分小さいとき、応力-歪-曲線にいちじるしい滑り領域を示し、そのため変形のさいには、加工模様があらわれる。

しかし、若干の合金系にたいしては、以上のような考えで、整理することには疑問の余地がある。いかえれば、上述の発見原理の適用には、自ら限界があるということであるが、むしろ、このことについては、更に正確に検討すべきであろう。しかし、最近、いくつかの事実が直接証明された。たとえば、X線的研究によって、Cu-Al 系の Nahordnung が確かめられ、また、Ni-Cu 系の Nahentmischung が熱容量測定と磁気測定によって証明されたことなどは、その好例である。

第13図は、三元系固溶体合金の構造解析の結果を示す。Cu-Zn 側および一部の Cu-Ni 側に沿う合金を徐冷すると、電気抵抗およびホール係数は増加する。第一



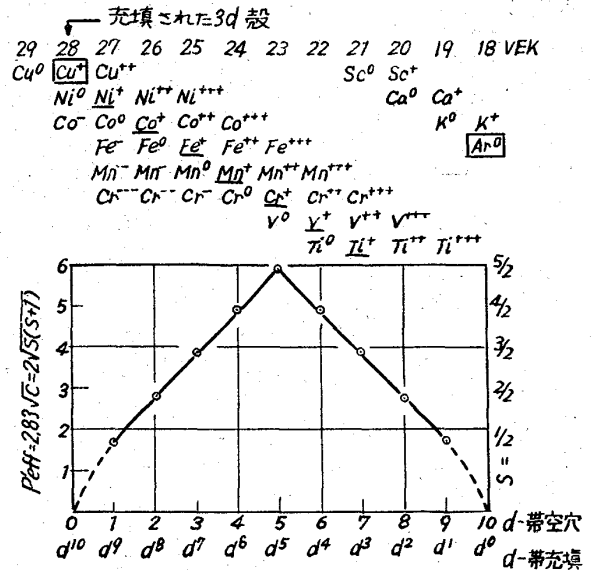
第13図 Cu-Ni-Zn 三元系合金における各種状態の出現領域

(W. KÖSTER, W. SCHÜLE, R. STÖRING)

の場合には、Nahordnung がおこり、第二の場合には、Nahentmischung がおこる。なぜなら、後者においては、ホール係数は合金添加の作用と逆の方向に変化し、前者においては、同じ作用方向をとるからである。また、中間領域においては、K-効果をもつ Nahordnung があらわれ、そのため電気抵抗、ホール係数のいずれも増加する。この固溶体領域は、更に、三つの領域に分割される。すなわち、電気抵抗の負の温度係数をもつ一つの領域と正の温度係数をとる二つの領域とである。最後に長範囲規則格子の存在するもう一つの範囲が決定されている。その範囲では、電気抵抗の温度係数が極めて大きく、かつ、ホール係数は正の値をとる程、それにたいする影響がいちじるしいことが明らかにされている。これを要するに、たとえば、Cu-Ni-Zn 面心立方固溶体の構造に関しては、もはや、疑問とすべき点もあるまいと考えるのは早計で、熱的ないしは機械的処理のさいの挙動を詳細に観察してみると、実に幾多の特異な性質に出会うのである。この意味において、他の固溶体合金にたいしても、この種の基礎的研究を行うことは、極めて有意義であると考えられる。

IV. 金属固溶体の電子状態

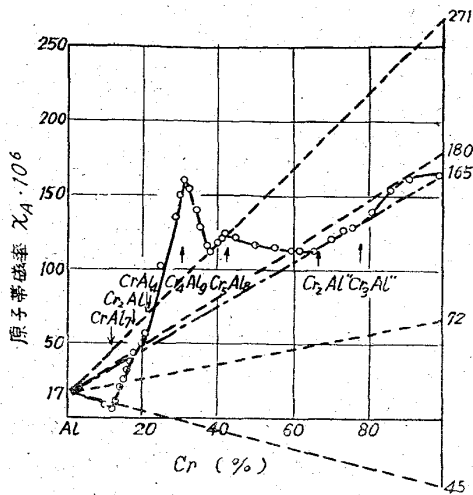
さて、ここで、合金の原子構造の深層、つまり外殻電子の状態に目を向けてみよう。このさい最も重要な位置を占めるのが、合金の磁氣的挙動の観察である。なぜなら、磁氣的挙動を決定する第一の要素は原子構造なのであって、空間格子の如何は、その場合、第二義的な決定要素でしかないからである。基金属であれ、合金元素であれ、その原子磁気状態を明かす重要な指針の一つは、帯磁率の温度依存性に関する知識である。ある合金の一原子当りの有効ボーア磁子数 ($P_{eff} = P/\mu_B$, $P = 原$



第14図 P_{eff} , S および d-帯充填状態とイオン化度との関係 (E. WACHTEL)

子磁気能率、 $\mu_B = \text{ボーア磁子}$) は、 $P_{eff} = 2.83\sqrt{C} \dots \dots$ (1)なる理論的関係式から決定される。ここで、 C は Curie-Weiß 法則の常数であり、 $1/\chi - T$ 曲線 [$1/\chi = (1/C)(T - \theta)$] の勾配から求められる。磁化がスピン能率によって決定的に左右される遷移金属にあつては、Curie 常数から得られる有効磁子数は、 $P_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)} \dots \dots$ (2) なる量子力学的関係式から得られる値と一致する。第14図の縦軸にはスピン能率とそれに対応する P_{eff} の値が示され、横軸上部には各種遷移金属のイオン化度を、同じく横軸下部に、3d-帯の電子充填状況が示されている。なお、イオン化度は、固体ないしは溶解状態にある塩類のイオンに関して測定されたものである。しかし、このような排列は、ある反磁性ないしは弱常磁性金属にごく少量のT-金属が添加された場合、つまり、添加原子による逆作用が無視されうる場合のみ正確に当てはまる。この場合、測定された磁気能率なるものは、イオン能率の意味において、局部的に束縛されたd-電子の作用とみることができ

たとえば、少量の鉄、コバルト、マンガンおよびクロームを含む銅、銀および金の合金は、Curie-Weiß 法則に従う常磁性を示す。それゆえ、銅および金中の鉄、または銅および銀中のマンガンにたいする P_{eff} の値は、約 4.9 と計算される。この値は、第14図の表示に従えば、 Fe^{2+} イオンもしくは Mn^{2+} イオンのイオン化度に相当するし、一方、電子帯模型の表現に従えば、d-帯における4個の空孔に相当するわけである。こうして、溶質原子の内部構造に関して、極めて具体的な説明が得



第15図 Al-Cr系合金の原子帯磁率 (W. KÖSTER, E. WACHTEL, K. GRUBE)

られる。

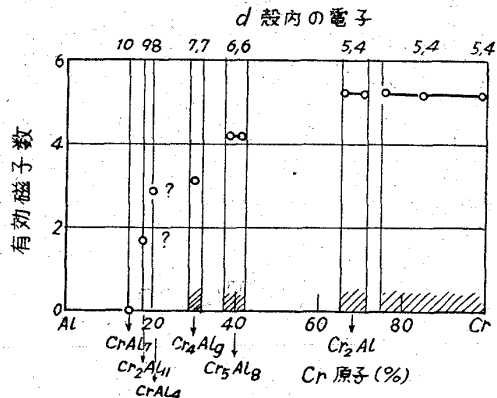
貴金属中のニッケル、パラジウムおよび白金原子の内部構造は、上の例とは趣きを異にする。パラジウムを貴金属に添加した場合、僅かだが反磁性が増すことから分かるように、パラジウムは、貴金属中に反磁性的に溶解する。このことから、パラジウム原子は d^{10} -状態をとって存在する、つまり、完全に充填された d -外殻をもつ中性原子として存在しているということ、およびパラジウム原子と基金属との間で電子交換が行われたということが結論される。なお、純パラジウム中に存在する d -帯原子1個当りの0.6の空孔は、基金属の s -電子によって充填される。

このような添加原子の電子分布状態が、非常に広い濃度範囲にわたって広がることも可能であり、たとえば、

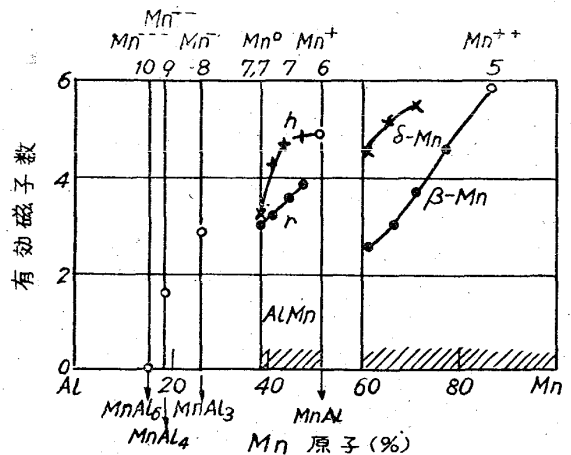
Cu-Mn系および Cu-Pd 系においては、約 30 at.-% Mn ないしは Pd まで広がっている。その原子帯磁率は、濃度と共に直線的に変化するが、このことは、基金属と添加元素の両帯磁率の加算性に関して一つの指示を与える。つまり、多くの例が教えるように、添加元素は、固体溶媒中においては、純粋な状態とは全く異なつた挙動をするということである。

これにたいし、Al-Cr 系は、もう一つの例を提供する。第15図はこの系の原子帯磁率と濃度との関係を示す。今、純アルミニウムの帯磁率の値と各金属間化合物のそれとを直線で結んでみよう。図から明らかに、各金属間化合物の均一領域内においては、帯磁率と濃度とは互いに直線関係にある。すなわち、混合法則の妥当性を証明している。このことから、合金原子の内部構造に関して、一連の結論が導き出される。アルミニウム原子の

帯磁率は、合金形成によって、ほとんど変化しないのに反し、 $CrAl_7$, Cr_2Al_{11} , $CrAl_4$, Cr_5Al_8 , Cr_2Al および α -Cr 各相中のクロム原子は、それぞれ全く特異な帯磁率 χ_{A-Cr} をもつことがわかる。このことは、前記の直線を 100% Cr まで延長した場合の交点の値から明らかである。では、この事実をどう理解すべきか、恐らく、クロム原子が一旦金属間化合物の中で結晶する場合には、それは、図に示したような帯磁率を必然的にとるような状態になるものと考えられる。この事情を、特に明瞭に示すのが、 $CrAl_7$ であって、クロム原子は、その中にあるのは、反磁性値をとっている。とにかく、クロム原子は、この最もアルミニウムに富む金属間化合物 $CrAl_7$ の中では、 d^{10} -状態をとるものと考えられる。クロム富の α -固溶体および $CrAl_2$ 規則相内のクロム原子は、基金属と添加元素との合成帯磁率からわかるように、純クロム原子と同じ d -帯充填数をとる。すなわち、1原子当り5.4個の d -電子をもつ。また、 $CrAl_4$ には、その帯磁率の温度依存性から明らかに、クロム原子は、原子当り7.5個の d -電子をもっている。



第16図 Al-Cr 系合金の有効磁子数 (W. KÖSTER, E. WACHTEL, K. GRUBE)



第17図 Al-Mn 系合金の有効磁子数 (W. KÖSTER, E. WACHTEL)

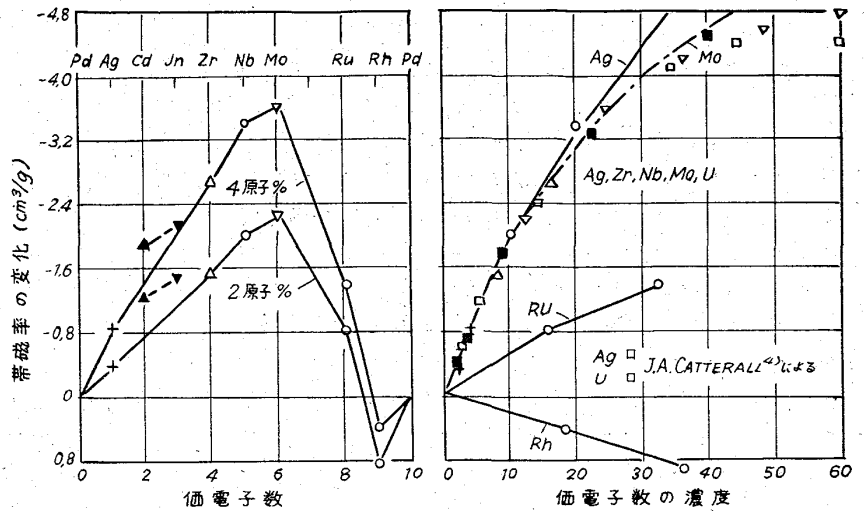
る。第16図は、他の諸相にたいする有効磁子数および d -帯充填数を示す。これらの値は、色々な報告を参照した上、類推的に結論されたものである。

これを要するに、クローム原子の電荷状態について、次のようにいうことができよう。クローム原子の d -帯は、 CrAl_7 相のクローム原子が、 d^{10} -状態に達するまで、アルミニウムの p -電子によって、相から相へと漸進的に充されて行く。そしてまた、アルミニウムの p -電子が、クロームの d -帯内に転移するさいには、帯磁率のいちじらしい飛躍がおこる。

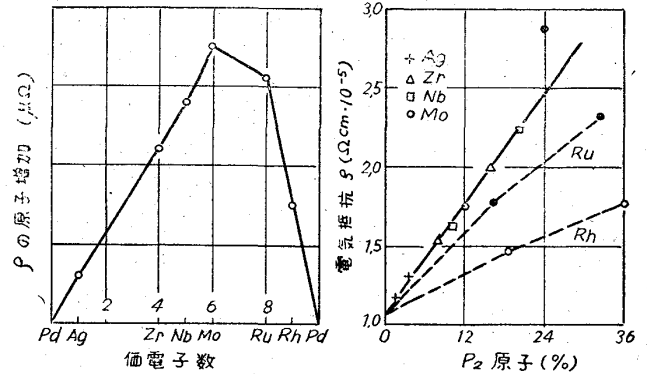
第17図には、同じく Al-Mn 系諸相にたいする有効磁子数および d -帯充填数が示されている。この系の金属間化合物はCurie-Weiß法則に従うので、容易に求めることができる。 Al-Cr 系の場合とは異なり、 Al-Mn 系諸相の均一領域内では、アルミニウム含有量が増すにつれて、アルミニウム原子からマンガン原子への電子転移が増大するというふうに、有効磁子数 P_{eff} が変化する。また、この系においては、アルミニウムに最も富む相のマンガン原子が、すでに d^{10} -状態をとり、そして Mn^{++} なるイオン模型をもつ。つまり、 Al-Cr 系の場合よりも3倍の負の電荷をもつイオンとして存在するわけである。要するに、両合金系に関する測定結果からいいうことは、クロームないしはマンガン原子の電荷状態は、それぞれの内部構造によって決まるといふことである。

d -および s -帯の電子分布状態が、電気伝導性にたいして、主要な役割を演ずることは衆知である。ところで、高温安定相である $\delta\text{-Mn}$ および AlMn_n は、低温安定相の $\beta\text{-Mn}$ および AlMn_7 にくらべて、より大きな有効磁気能率をもっている。いいかえれば、化学的組成は同一であっても、アルミニウム原子から、前者の d -帯への s -電子転移は、後者のそれよりも少い。それゆえ、高温相の方が、低温相よりも、より良好な電気伝導度を有するだろうということが期待される。事実、この予想は実験的に証明されたが、このことは同時に、我々が、これまで適用してきた原子や合金の構造に関する考え方を支持するものである。

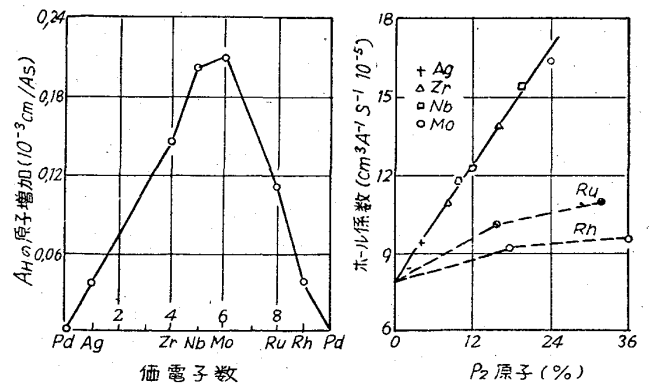
金属間化合物の原子の電子状態を解明する上で、磁氣的測定は極めて有効であるということ、今まで述べて来たが、さてここで、再び目を固溶体に転じ、基金属の



第18図 パラジウムの帯磁率におよぼす添加元素の影響 (W. KÖSTER, D. HAGMANN)



第19図 パラジウムの電気抵抗におよぼす添加元素の影響 (W. KÖSTER, D. HAGMANN)



第20図 パラジウムのホール係数におよぼす添加元素の影響 (W. KÖSTER, D. HAGMANN)

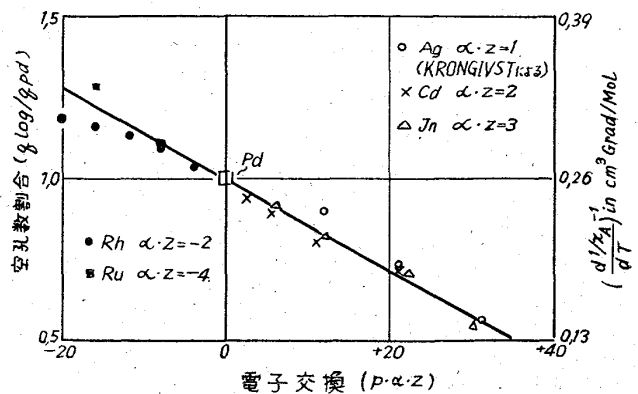
原子構造におよぼす添加元素の影響について検討しよう。遷移金属に関するこの種の現象については、明らかにされているので、ここでは、一例としてパラジウムにおよぼす他元素の少量添加の影響、すなわち周期律表の上で、パラジウムと同じ大周期に位置する元素の影響に

ついて述べることにする。説明上、若干、以前のことにまでさかのぼることになると思うが、考察するにあたっては、帯磁率の外に、電気抵抗やホール係数の結果を併せ引用していきたい。

第18, 19 および 20 図は、それぞれ帯磁率、電気抵抗およびホール係数の原子当りの変化量を、価電子数に対応させて表わしたものである。以前行われた貴金属に関する研究によってすでに衆知のように、この三つの量は基金属と添加元素の価電子数の開きが大きくなればなるほど、増加していく。もし、この変化量を $n \cdot p \cdot Z$ (n : 比例常数, p : 原子パーセント, Z : 原子価) にたいしてプロットしてみると、いずれも直線となるが、帯磁率の場合には、僅かに屈曲したところがあらわれる。いずれにせよ、その直線上に銀、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンの値が落ちつく。ただしルテニウムおよびロジウムの値は、他の直線上に載る。このことから、パラジウムの電気抵抗、ホール係数および帯磁率におよぼす他元素の少量添加の影響は、ルテニウムおよびロジウムを例外として、その元素の原子価と密接に関係していることは明らかである。従って、合金の諸性質にとって、決定的な意義を有するものは、添加原子が内蔵する外殻電子の数であって、個々の原子が備えている独得の流儀といつたものではないだろう。たとえば、原子当り、1個の s -電子をもつ 10 at.-%Cu 合金は、あたかも、3個の d -および2個の s -外殻電子をもつ 2 at.-%V 合金と同じような挙動をする。このように、三つの性質の変化が極めて類似しているからには、そこに、ある共通した原因が存在すると考えるべきで、その原因として、基金属と合金添加原子の電子交換が挙げられよう。添加された原子は、その原子価に応じてイオン化され、そして未充填殻の s -または d -電子、つまりすべての価電子をパラジウムの d -帯に与えようとする。ただし、クロム、ルテニウム、ロジウムおよびレニウムなど、若干の元素は、与えるべき電子数が少ない。この間の事情を考察するにあたっては、以下に述べるように、ある適当な作用因子 α を選択することが必要である。

この考え方の本質は、帯磁率の温度依存性の解釈にあり、かつ、それは、空孔数 q を含むパラメータを適当に選択することにより、E. C. STONER および E. P. WOHLFARTH のいわゆる集合電子理論 (Kollektivelektronentheorie) に適合させることにある。なお、空孔数 q は、添加元素の濃度およびその原子価に比例して減少する。

さて、帯磁率の温度依存性から、Stoner のパラメータを一義的に決定することはできない。しかし、原子帯磁率の逆数から求めた温度係数の逆数を用いて、合金のさいの空孔数の相対的变化を決定することはできる。もしも、この $1/\chi-T$ 曲線が、正確に Curie-Weiß 直線に一致するならば、その量は、前述の Curie 常数を



第21図 合金元素添加によるパラジウムの空孔数の相対的变化

(W. KÖSTER, D. HAGMANN, R. LÜCK)

あらわす筈である。第21図は、パラジウムと銀、カドミウム、インジウム、ロジウムおよびルテニウムとの合金に関するこの種の測定結果である。合金元素の添加により $1/\chi-T$ 曲線の勾配が増加するか、あるいは $(d/\chi)^{-1}$ が小さくなると、(2)式の関係から P_{eff} は減少し、パラジウムの d -帯は、第14図に従って充填されていく。さて、 d^0 から d^{10} に至る直線を迎ってみよう。添加元素は、パラジウムにたいして、あたかも、贈与者のように振舞うことがわかる。ところが、 $1/\chi-T$ 曲線の勾配が減少すると、それは、逆に受納者のような挙動をする。すなわち、パラジウムの d -電子は添加原子の d -殻に授けられ、そのため、空孔数は増加し、かくて、 d^0 から d^8 にいたる直線へと移行していく。作用因子 α は、もしも、この種の一つの直線に関する測定値が得られれば、自ら求められる。たとえば、銀、カドミウムおよびインジウムに対する作用因子は-1であり、ロジウムにたいするそれは-2、ルテニウムの場合は-4である。なお、これらの値は、電気伝導度の測定からも同様に明らかにされうる。

最後に、合金元素を多量に添加した場合のことに移ろう。むろん、この場合、添加原子のすべての価電子が、完全にパラジウムの d -帯に入り込むまでという一つの限界があることはいうまでもない。今、添加原子のすべての価電子が放出されたと仮定し、そこから予想される帯磁率の変化過程を計算した場合、パラジウムのすべての d -空孔が充されるのは、37.5 at.-%Ag, 37.5 at.-%Au, 10.7 at.-%V および 9.1 at.-%Mo においてであるという結果になる。そして、完全な充填帯をもつこれらの合金は、いずれも反磁性を示す筈である。ところが、実際はそのような結果にはならず、たとえば、Ag および Au の場合には、約 60 at.-% の合金において、始めて反磁性を示すようになる。したがって、添加量が多い場合には、添加原子は、1電子ずつではなく、平均してより少数の電子、すなわち、Ag や Au では、0.4 の電子を d -帯に与え、そして残りの原子当り 0.6 の電

子でもつて、パラジウム原子と共に、共通の s -帯に参与するのである。かくて、電子が完全に供給しつくされる境界、つまり理論上計算された曲線から偏倚する境界は、それぞれ、20 at.-%Ag および Au, 9 at.-%V, 7 at.-%Mo 上に横たわる。

さて、この辺で、我々の考察を端折りたいと思うが、最後に、帯磁率の測定は、液体の中の原子の電気的狀態を探求する上にも、重要な指針になるということを述べて終ることにしたい。たとえば、Bi-Mn 合金液体は、Curie-Weiß の法則に従うため、その常数 C および有効磁子数を求めることは容易にできる。測定結果から、次のことが明らかにされた。すなわち、マンガン原子はまず、 Mn^{2+} イオンとして蒼鉛の中に溶解するが、マンガンの量が 50% まで増して行く間に、マンガンは次第に Mn^{3+} 状態へと移行する。このことは、換言すれば、マンガン原子は、 d^5 -状態から d^6 -状態へと移行し、マンガンの増加にともない、Bi-Mn 液体の電導帯から 1 個の電子を受納するというを意味する。

以上述べてきた事柄は、むろん金属学の中のごく限られた研究領域、すなわち、固溶体の構造に関する研究の方法、目的およびその結果の一断面を示したにすぎない。しかしながら、それらはいずれも、今日における金属研究の情勢をよく特色づけている事柄と言い得ようし、またこの種の問題は、金属学が存在する限り、常に提出されることであろう。今日まで、各年代は、それぞれの方法と見解をもつて、この問題の解決に努力し貢献してきたのは事実であるが、それにもかかわらず、依然として、多くの疑問が未解決のまま残されていることも事実である。むろん、その解決にあたっては、実験的には、利用しうるあらゆる物理的研究方法を必要としており、一方、実験結果の解釈にたいしては、原子物理学的および電子論的考察を欠くことはできない。思うに、この行き方こそ、金属合金の構造および性質をできるだけ完全に叙述し理解しようとする金属学 (Metallkunde) の目的にいたりつく唯一の道ではあるまいか。

V. 総 括

熱分析、顕微鏡組織および X 線による金属合金の状態図的研究は、元来、均一ならびに不均一相の存在領域を明確に区分するというに限定される。しかしながら電気抵抗の精密測定とそれに関連した X 線による構造決定から、長範囲規則現象が明らかにされ、その存在範囲は、すでに状態図の中に採り入れられているし、また、磁氣的長範囲規則は、各組成の Curie 点を結んだ曲線として、やはり状態図に記載されている。

ところで、均一相内にあらわれるもう一つの状態変化

—その範囲はいかにも小さいとはいえ、きわめて明瞭かつ具体的な原子配列に帰因するいわゆる Nahordnung および Nahentmischung—にたいしては、通例、上述の措置は講ぜられていない。しかし、Nahordnung ないしは Nahentmischung の現象はすでに、多数の均一相に見出されており、今日の研究状況の進歩からすれば、Nahordnung もしくは Nahentmischung が全然あらわれないような均一相は、むしろ、例外になるのではないかとも予想される。かつて、TAMMANN は、金属学の研究をはじめに当って、金属合金の成分は互いに統計的に不規則に分布するのではなく、常に、ある規則的な分布状態をとるという推測を下したが、この推測は、今日若干変容した形ではあるにせよ、とにかく確かめられたことを認めなければなるまい。

均一相内の状態変化は、電気的測定によつて、特に明瞭に示されるが、この種の状態変化にたいする敏感なインディケータは、電気伝導度とホール係数である。それゆえ、これらの性質は、状態変化の温度ならびに組成範囲を決定する上に、きわめて有効である。その最も見事な成果の一つが、洋白の α -固溶体に関するものであって、そこにあらわれる Fernordnung, Nahordnung および Entmischung の存在領域が、明確に決定された。またこれらから、洋白の α -固溶体のうちで、いわゆる“K-効果”を示す組成範囲を知ることでもできる。なぜなら、K-効果を示す合金は、冷間加工によって、電気抵抗を減ずるからである。この現象は、加工による Nahordnung の復元にとまらぬ電気抵抗の減少の方が加工によって生じた格子欠陥に由来する電気抵抗の増加よりも大きいためであると説明される。

固溶体の状態変化をより深く理解するためには、まず何よりも、インディケータとして選んだ物理的量が、かかる状態変化の根本に触れる原因は何かを知ることが本質的な問題である。この意味において、電気伝導現象を支配する機構に関する根本的な研究が必要である。しかし、この種の研究は、漸く緒についたところであり、実験的な面からいつても、また、特に理論の側からみて必要な基礎に欠けるところが多い。更に、この場合は、X 線解析とは事情が異なっており、決して、理論上、明白な並列は期待できない。これまで行われてきた多くの研究から、合金における金属結合の場合にも、原子間の電荷交換がおこなわれ、それが多くの場合、電気的ないしは磁氣的性質と添加原子の濃度との関係を理解する上での基礎を提供することが明らかとなった。このさい、ある面では、イオン模型を、ある面では電子帯模型を適用するのが好都合である。このような模型概念に基いて、上述の状態変化を理解しようとするのが本文の目的である。