

形状記憶合金の基礎研究と材料開発*

宮崎 修一**

1. はじめに

著者が博士課程修了後、形状記憶合金の研究に従事してから35年になる。その間に研究対象としてきた主な材料は、Cu系及びTi-Ni系形状記憶・超弾性合金、高温域で利用可能なTi-Ni系とTi-Ta系の高温形状記憶合金、ミクロな領域に应用展開できるスパッタ薄膜形状記憶合金、Niを含まない生体に安全な β チタン超弾性合金、高強度・低ヤング率・軽量チタン基合金である。本稿では、著者が主として行ってきた形状記憶合金全般について概説する。また、最後の部分で、博士課程修了前までの研究のルーツについても触れたい。

2. 形状記憶合金について

まず、著者の研究に関わりのある形状記憶合金の背景について述べてみる。形状記憶合金はこれまでに、Au系、Ag系、Ni系、Cu系、Ti-Ni系、In系、Fe系、 β Ti系等数多く発見されてきた。これらの内、前の5つは規則構造を持ち、後の3つは不規則構造をとる。形状記憶効果と超弾性の特性が安定しているものは規則格子を持つものが多い。代表例は、母相がD0₃構造のCu-Al-Ni合金である。単位胞がBCC構造の8倍であるため転位のバーガースベクトルも大きく、すべり変形が起きにくい。このため、塑性変形が容易に起こらず、変形は結晶学的に可逆なマルテンサイト変態のみにより行われる結果、形状回復が安定して起こる。このような合金では、変態温度、回復歪み等の基本特性は、冷却速度の効果を除けば内部組織には依らず合金組成により決まる。理由は、中間温度域での相分離を抑えるため高温の単相域から急冷した溶体化処理材であるためである。これらの形状記憶合金は、転位が動きにくいいため安定した形状回復が可

能であるが、加工性が悪いいため実用化が困難である。

一方、規則構造を有する場合でも、母相がB2構造のTi-Ni合金は、比較的加工性が良く数十%の冷間加工が可能である。その結果として、溶体化処理材では形状回復が不十分である。しかし、この合金は他の多くの形状記憶合金とは異なり、冷間加工後に溶体化処理せずに中間温度域で焼鈍処理をしても形状回復が可能であり、むしろ特性が格段に改善できる⁽¹⁾⁽²⁾。この時の内部組織には、冷間加工時に導入された高密度の転位が、焼鈍中の回復により歪みエネルギーを低減した再配列組織と、合金組成によっては微細な析出物も含まれる。これらの強固な内部組織は、それぞれ加工硬化と析出硬化の機構で転位の動きを抑えるため、形状回復が安定して起こる。その結果、数千億円の市場を形成している形状記憶合金の95%以上はTi-Ni系合金である。

Ti-Ni系合金の応用は、工業と医療のほとんどの産業分野に及ぶが、最近では医療分野への応用が70%以上にも拡大している⁽²⁾。医療分野での有用性は超弾性であり、歯列矯正ワイヤ、医療ガイドワイヤ、ステント等として多用されている⁽³⁾⁽⁴⁾。Ti-Ni系合金は医療応用として人体にも安全に使われているが、Niを含まない医療用 β チタン形状記憶・超弾性合金の開発が望まれている⁽⁵⁾。この β チタン合金は、約10年前から、著者らのグループの主要テーマとなっている。

3. Cu-Al-Ni合金の粒界破壊

形状記憶合金の研究として最初に手掛けたテーマは、Cu-Al-Ni合金の粒界破壊の原因究明と対策であった。素材費で比べるとCu系合金はTi-Ni合金よりも安いいため、実用化が望まれた訳である。多結晶状態では、Ti-Ni合金は50%歪みの変形後にディンプルパターン破面の延性破壊をするのに対して、Cu-Al-Ni合金は数%の歪みで粒界破壊により破断する⁽⁶⁾。

* 2014年3月21日、東京工業大学大岡山キャンパスにおける本会第154回春期講演大会において講演

** 筑波大学教授；大学院数理物質科学研究科(〒305-8573 つくば市天王台1-1-1)

Basic Research and Development of Shape Memory Alloys; Shuichi Miyazaki (Division of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba)

Keywords: *shape memory effect, superelasticity, martensitic transformation, microstructure, Ti-Ni alloys, Ti alloys*

2013年12月9日受理[doi:10.2320/materia.53.197]

Cu-Al-Ni合金の粒界破壊の原因としては、粒界における変態歪みと弾性歪みの食い違いが考えられる。この合金の弾性異方性($A = 2c_{11}/(c_{12} - c_{44})$)が13と非常に大きいために、粒界面上での弾性歪みの整合性を保つためにも大きな応力集中が生じ得る。因みに、Ti-Ni合金のAは2と小さい。表1のように、引張軸に垂直な粒界における歪みの整合性を調整したCu-14.6Al-4.0Ni (mass %) 双結晶を用意した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。二つの構成結晶の方位を種々組み合わせることで、以下のような特徴を持つ4つの型に分類できる。(a)弾性異方性により粒界に応力集中の生ずる非対称双結晶1, (b)同じく弾性的に応力集中が生じるが方位関係を変えた非対称双結晶2, 3, (c)非対称双結晶ではあるが弾性的には応力集中の生じない方位関係を持った非対称双結晶4, (d)弾性的にも変態後も粒界に応力集中の生じない対称双結晶1, 2である。

構成結晶の弾性歪み差が最も大きい非対称双結晶1では、溶体化処理後の焼入れ時の熱応力により、焼入れ中に粒界破壊した。これよりも弾性歪み差の小さい非対称双結晶2, 3では焼入れ時には破壊せず、応力-歪み曲線の弾性域で粒界破壊した。非対称双結晶4は弾性域では破壊せず、弾性変形を終了した後、変態中に粒界破壊した。破壊応力は変形温度と組成に対して変態誘起応力と同様の依存性を示し、マルテンサイト晶が粒界に達した場所で破壊が発生し、粒界上を進展することが確認できた。一方、対称双結晶1と2は、構成結晶の[001]軸を引張軸から[010]方向にそれぞれ互いに10°と20°対称に傾けたものである。いずれも構成結晶の方位を持つ単結晶と同じ応力-歪み曲線を示し、20%もの変形後600 MPa以上の応力で粒内破壊した。

以上の結果、粒界は必ずしも脆くなく、粒界破壊の原因が変態歪みと弾性歪みの大きな異方性が原因であることを明らかにした。同時に、いずれの歪みも結晶粒界で食い違いを示さない対称粒界や特殊な方位関係の粒界の場合には、粒界破壊は起こらず、単結晶と同じく極めて安定な形状記憶効果を示すことが明らかになった。その結果、細粒化と集合組織化により粒界破壊を抑えることが可能であることを示した。このような双結晶による研究を行うことは、著者が結晶塑性を専門とする研究室育ちであることが奏功したものであると思う。

表1 Cu-Al-Ni合金双結晶の粒界の性格と破壊挙動.

	(a)	(b)	(c)	(d)
試料の種類	非対称1	非対称2,3	非対称4	対称1,2
破壊挙動	焼入れ時に粒界破壊	弾性変形中に粒界破壊	変態進行中に粒界破壊	塑性変形後に粒内破壊
弾性歪みの整合性	×	×	○	○
変態歪みの整合性	×	×	×	○

○: 応力集中を生ずることなく粒界面上で歪みは適合条件を満たす。
 ×: 粒界面上で歪みの適合条件を満たすためには応力集中が生ずる。

4. Ti-Ni系合金

Ti-Ni合金の研究で著者が関わってきた時間経過を図1に示す。Ti-Ni合金で形状記憶効果(SME)が発見されたのは、米国海軍兵器研究所(Naval Ordnance Laboratory)における1961年のことであり、この発見の詳しい経緯については他に書かれているのでそちらに譲る⁽²⁾⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。この発見の最初の論文発表は、1963年のことである⁽¹²⁾。

(1) Ti-Ni合金研究の開始

著者がマルテンサイト変態の研究を始めて2年目の1980年から、Ti-Ni合金の研究を始めた。この時点でも、まだマルテンサイト変態に染まっておらず、結晶塑性のセンスで研究を進めたように思う。結晶塑性の分野における材料の強化法の基本は、中間温度で熱処理を施し加工組織や時効組織を利用した組織制御を行うことである。マルテンサイト変態の溶体化急冷処理の鉄則を無視して、熱処理もあらゆる条件を試してみた。その結果、組織制御の可能な中間温度で熱処理を行っても、Ti-Ni合金の形状記憶効果が損なわれず、むしろ安定度が格段に増すことを見出し、図1にあるように1981年に超弾性(SE)を実現し、翌年、組織と特性の関係を明らかにした⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。この成果を起点にして、Ti-Ni合金の形状記憶特性が、合金組成の他に内部組織に極めて敏感である事を明らかにし、形状記憶特性を飛躍的に改善するための組織制御の方法を確立した⁽¹⁵⁾。この研究成果は、1982年に「Ti-Ni系超弾性材料の製造方法」として特許出願され、登録された⁽¹⁶⁾。これは、現在世界中で供給されているTi-Ni系形状記憶合金製造法である加工熱処理の基本技術である。

この技術を用いて、表2の年表に示されるように形状記憶効果と超弾性を用いた応用製品が100種類以上も現れることになり、図1のように応用製品の市場が2002年に2000億円、2004年に6000億円と見積られるまでに成長した⁽²⁾。表2の年表を見て、実用化が進展したのは、Ti-Ni合金の材料特許が1980年を過ぎて切れたためだという皮肉な見方もあ

Ti-Ni系形状記憶・超弾性合金の開発と実用化の流れ

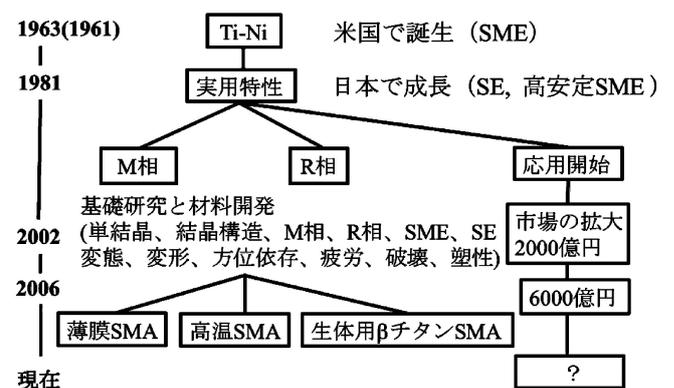


図1 Ti-Ni合金の研究と応用の流れ.

表2 材料開発と応用製品の年表.

	1950	1960	1970	1980	1985	1990	1995	1996	1997	1998	1999	2000	
材料	○ Au-Cd (形状記憶)			● Ti-Ni (超弾性, 安定形状記憶: 筑波大)					● 実用高温形状記憶 (筑波大)			●	
形状記憶	○ In-Tl (形状記憶)			● Ti-Ni (形状記憶, 米海軍兵器研究所)		● スパッタ薄膜 (筑波大, NIMS)						● 生体用チタン形状記憶 (筑波大)	
超弾性				○ コーヒーメーカー	○ エアコン 炊飯器	○ 乾燥機	○ 織機消毒保管	○ 電子レンジ	○ 混合水栓	○ 浄水器	○ 水ガバナ	○ 液量調整弁	○ 血管内フィルター
				○ バイブ継手	○ ガードル	○ プラジャー	○ U字フラスコ	○ 眼鏡フレーム	○ ガイドワイヤ	○ 釣り糸	○ 熱水カット弁	○ 内視鏡	
				○ 眼鏡リム	○ 眼鏡フレーム	○ ヘッドフォン	○ 携帯電話アンテナ	○ シリッジ	○ ドレス	○ NTチューブ	○ 風呂流路切替	○ 風温窓開閉	○ カメラ
				○ 塗装ガン	○ シリッジ	○ 歯列矯正ワイヤ							○ 時計バンド

古河テクノマテリアル資料に加筆修正

る。しかし、1981年の超弾性実現とそれに伴う形状記憶特性の安定化が行われて、初めて実用レベルでの特性が利用できるようになったことが鍵である。その証拠に、表2で応用製品のほとんどは完全な形状記憶効果と超弾性を何度も利用するものであり、いずれも組織制御による特性改善なくしては不可能である。20年後に材料特許が切れただけで、実用化が開花するならば、何千もの機能材料が実用化されているはずである。実用化されている機能材料は実用レベルの特性が実現できたほんの一握りである。形状記憶合金を見ても、数十の合金が発見されてきたが、95%以上の応用はTi-Ni合金を用いたものである。材料特許が切れる時期と実用レベルの特性開発が偶然重なっただけで、特性改善がそれ以前でも以後でも、それに連動して応用製品の市場拡大時期はずれていたと思う。

内部組織と関連して、印象に残る会話を米国のレイケム社の技術者と行ったことがある。この会社は1980年以前から、Ti-Ni合金の形状記憶効果をパイプ継手に応用していた。潜水艦やジェット戦闘機の油圧系統のパイプを締結するための継手で軍用品として用いられた。この応用は100%の形状回復が利用できなくても可能で、しかも一度だけの形状回復の利用であるため、繰返し利用するための安定性も要求されないものであった。彼らは変態温度の調整には第三元素の添加が必要として、先行研究を進めていた。Ti-Ni二元系でも内部組織の調整だけで、形状記憶特性に加えて変態温度も変わることを知って、それまで思ってもいなかったことだと著者の研究成果を評価して頂いた。これは1985年にレイケム社で講演を行ったときのことである。

内部組織と機能の関係が明らかになってから、R相(菱面体相)変態とマルテンサイト変態が独立した1次の相変態であることも分かってきた⁽¹⁷⁾。さらに、R相変態の出現条件が明らかになった結果、両相変態を区別して研究できるようになり、その後の約20年間でTi-Ni合金の基礎が確立された⁽¹⁾⁽²⁾。そのような基礎的知見には、(a)超弾性の発現と極めて安定した形状記憶特性のための加工熱処理法の確立⁽¹⁴⁾、

(b) R相変態の出現条件の解明⁽¹⁷⁾、(c)歪み焼鈍法により作製した単結晶を用いて、マルテンサイト相の結晶構造の決定⁽¹⁸⁾、(d)変態に伴う結晶学的知見(晶癖面、M相と母相の方位関係、変態歪みの方位依存性等)を実験的に解明⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾、(e)形状記憶効果の機構を解明⁽²²⁾、(f) R相変態についてもマルテンサイト変態と同様の結晶学的知見を確立⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾、(g) Ti₃Ni₄析出組織と機能特性の関係⁽¹⁴⁾⁽¹⁷⁾⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾、(h)疲労特性の解明⁽¹⁵⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾等がある。これらについては、功績賞を頂いた時と本多記念講演を行った時に、解説として本会報「まてりあ」にまとめているのでそちらに譲りたい。それぞれの内容は、著者が行ってきたTi-Ni系合金の全般的な解説⁽¹⁾とR相変態に焦点を当て研究と開発の経緯を解説⁽²⁾したものであり、本稿と併せてご覧頂くと、著者の形状記憶合金に関する研究全体が概観できる。

これらの基礎が確立して実用化が進んだ後も、応用の現場からは各種特性の要求が出てくる。それらには、図1に示すように、高温形状記憶合金、薄膜形状記憶合金および生体用βチタン形状記憶合金があり、1990年代に入ってから著者らが精力的に進めてきた研究テーマである。それぞれの材料の開発については以下に順次説明する。

(2) 高温形状記憶合金

100°C以上の温度での形状記憶合金利用の必要性は、自動車、家電製品、発電関連、航空宇宙関連等で多くある。しかし、現在までの形状記憶合金の応用製品は、全て80°C以下の温度範囲に限定されている。その理由は、Ti-Ni合金の変態温度を上げるためのAu, Pd, Pt等の貴金属元素かZrやHfを添加すると、加工性が悪く、線材や板材への加工が困難なためである。著者らは、貴金属を含まないTi-Ni-(Zr,Hf)-Nb合金で加工性の良好な合金開発が可能であることを実証し、Ti-Ni-Pd-Cu合金で500°Cを超える高温でも安定した特性を示す新たな合金を開発した。それらについて、以下に紹介する。

Ti-49.5Ni-15Zr (mol% : 以下断らない場合はこの単位を使用)にNbを添加した合金の冷間加工性を評価した結果を図2に示す。破断した時点の圧延率をNb添加量に対してプロットしている。10%以上のNb添加材においては80%の加工を行っても破断することなく、良好な冷間加工性を示すことが可能となった。一方、Nb添加により変態温度が低下することも図2から分かる。Nb添加量が10~25%の範囲の組成で、変態温度が100°C以上を示すと共に80%以上の冷間加工性を示している。加工可能で100°C以上の温度で使用できる実用高温形状記憶合金が見出されたことになる。Ti-Ni-Hfでもほぼ同じNb濃度依存性を確認している。Nb添加による加工性改善の理由は、図3の走査型電子顕微鏡写真を見ると理解できる⁽³¹⁾。分散析出した白い領域がNbを多量に含む柔らかい体心立方晶のβ相であり、加工時の塑性変形を担うと共に、圧延時に黒いマトリックス部に例え割れが入っても、進展を阻止する効果がある。図3(b)に示すように、Nbが15%で共晶組成になり、試料全領域に渡って、微細な

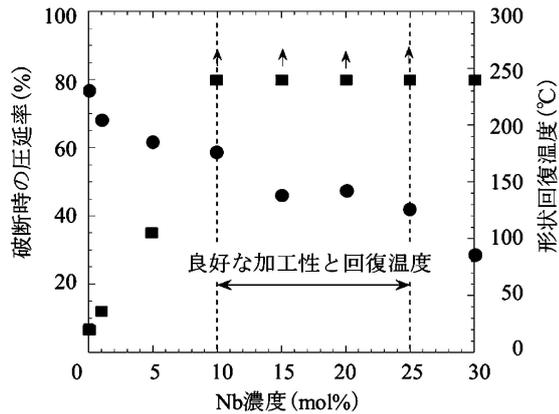


図2 Ti-Ni-Zr合金の加工性(■)と形状回復温度(●)に及ぼすNb濃度の効果。

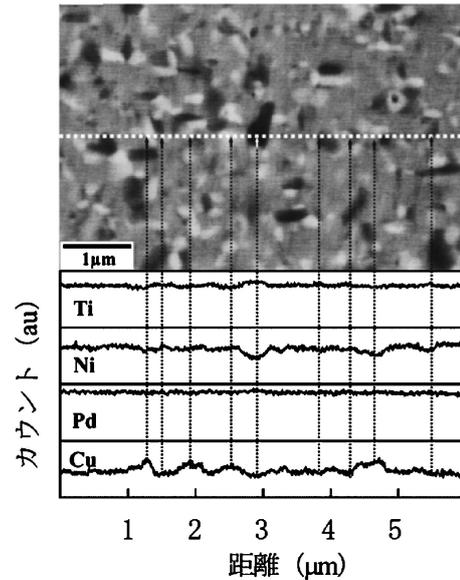


図4 Ti-15Ni-25Pd-10Cu合金の黒と白の析出物のSEM像とEPMA線分析結果。

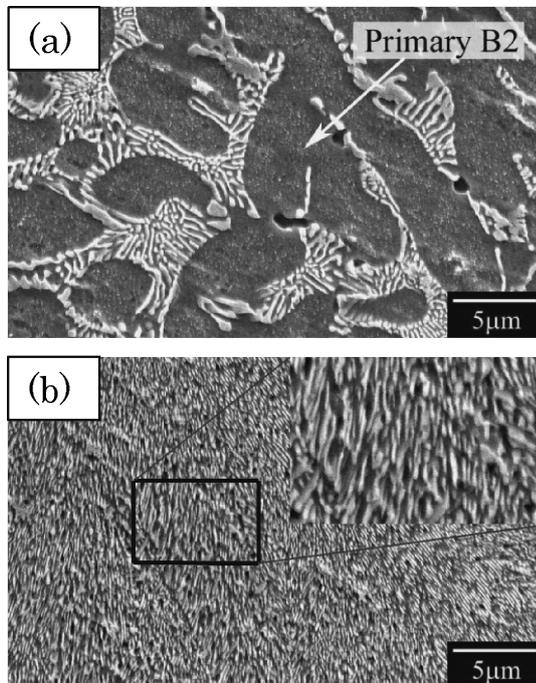


図3 (a) Ti-49.5Ni-15Hf-10Nbと(b) Ti-49.5Ni-15Hf-15Nbの内部組織。

共晶組織で占められ、最良の加工能を示した。

他のTi-Ni系高温形状記憶合金としては、Ti-Ni-Pd-Cu合金がある。この合金には予想外の2つの析出物が現れたことが材料開発に繋がった⁽³²⁾⁽³³⁾。これらの析出物は、溶体化処理後に中間温度で時効しても現れないため、全く知られていなかったものである。冷間加工を行い多量の転位組織がある時にだけ、図4の反射電子SEM像に示すような白と黒の微細な析出物が現れる。写真の下には、EPMAによる線分析結果を示している。原子番号の大きい元素は電子強度が強いため白く見え、原子番号の小さい元素は強度が弱く黒く見える。白い析出物にはCuが多くNiが少なくTiも減少しており、黒い析出物にはCuとNiが少なくTiが増えている。分析の結果、白い析出物はTiPdCuで、黒い析出物は

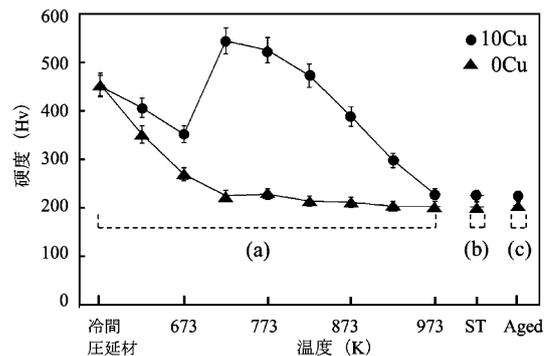


図5 Ti-15Ni-25Pd合金とTi-15Ni-25Pd-10Cu合金の硬度測定結果。

Ti₂Pdであることが分かった。図5には、Ti-25Ni-25Pd合金とTi-15Ni-25Pd-10Cu合金の硬度と熱処理温度の関係を示している。(a)として示した部分は、両合金を40%の冷間加工後に各温度で焼鈍したときの硬度を示しており、10Cu添加材は723 Kから873 Kの範囲で微細な析出物が形成され硬度が高い。比較として、(b)に溶体化処理材、(c)に溶体化処理後に773 Kで時効処理を施した試料の硬度を示すが、いずれも低い。このことは、転位のない状態では2つの析出物は形成されないことを示している。焼鈍材に形成される2つの析出物が安定に存在する723 Kから873 Kの温度範囲では、転位組織は安定ではなく加工硬化機構に頼れない。しかし、析出硬化機構で安定な形状記憶効果が873 Kまで利用できることを示しており、高温形状記憶合金の使用温度範囲を上昇できることになった。

(3) 薄膜形状記憶合金

Ti-Ni形状記憶合金は、500 MPaの応力を発生し5%の歪

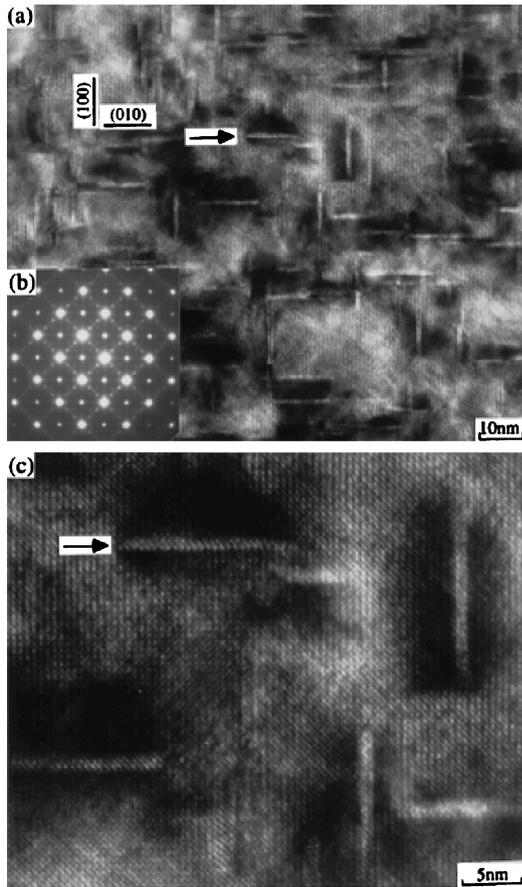


図6 Ti-48.2Ni合金薄膜に形成された板状析出物の高分解能像。

みを回復する。これらは他のアクチュエータ材料と比べてい
 ずれも一桁以上大きいため、仕事量に換算すると二桁以上大
 きい。この材料の厚さをミクロンオーダーにできれば、最も
 強力で大変位を発生するマイクロアクチュエータ材料として
 有望であり、スパッタ法による薄膜作製を1990年からマイ
 クロマシン分野の研究者が始めた⁽³⁴⁾。しかし、溶解法とは
 異なるスパッタ法で材料を作るということは、新しい材料を
 作るに等しいことでもあり、特性が出ない状況であった。そ
 こで、著者らは材料の専門家として2年遅れで参入した。
 その結果、図6に示すスパッタ薄膜固有の板状析出物を含む
 内部組織の発見等を通じて、溶解法で作ったバルク材と同等
 の形状記憶・超弾性特性を実現した⁽³⁵⁾⁻⁽⁴³⁾。続いて、Ti-Ni
 系合金薄膜を用いてダイアフラム型マイクロアクチュエータ
 を作製し通電加熱方式で動かしたところ、図7に示すような
 応答性を示した。1 Hzのときの最大変位振幅を基準にして
 みると、Ti-Ni二元系では、周波数が高くなる程、最大変位
 振幅は減少した。当初期待していた100 Hzではほとんど作
 動しないことになった。マルテンサイト変態温度を上げれば
 冷却が高温側で行われるため、アクチュエータ駆動のための
 冷却速度を高めることが期待できる。そこで、Pdを添加し
 て二元系よりも80 K高い高温で駆動するアクチュエータを
 作製すると、図7のように100 Hzの駆動速度でも1 Hzの

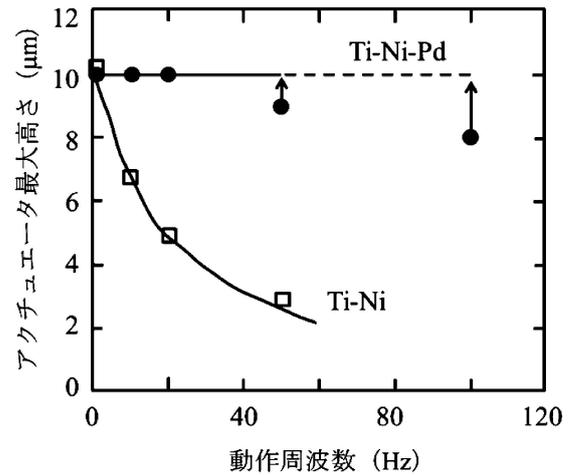


図7 Ti-Ni合金薄膜とTi-Ni-Pd合金薄膜のアクチュエータ最大高さと同波数の関係。

時の最大変位振幅の80%を示し、応答性の高い薄膜の開発
 ができた。その後、Ti-Ni-Cu合金のマルテンサイト変態や
 Ti-Ni合金のR相変態を利用することで100 Hzでも1 Hz
 の時と同じ最大変位振幅を示すアクチュエータが作製でき
 た⁽⁴¹⁾⁽⁴³⁾。その結果、強力大变位のマイクロアクチュエータ
 材料が開発できたことになる。各種アクチュエータの作製は
 著者の手から離れた仕事になり、応用はマイクロアクチュエ
 ータ分野の研究者に期待する⁽⁴⁴⁾。

5. βチタン合金

チタン合金の構造材料としての研究の歴史は長く、αチタ
 ン合金、α+β二相合金、βチタン合金が開発されてきた。
 その中で、βチタン合金は低ヤング率生体材料としての応用
 を目指した研究が盛んに行われてきた⁽⁴⁵⁾。この流れから、
 2%もの非線形弾性変形を示すゴムメタルの開発も行われて
 いる⁽⁴⁶⁾。しかし、マルテンサイト変態を基礎にして、形状
 記憶効果と超弾性を示すチタン合金を、生体材料として本格
 的に研究することが始まったのは約10年前である。著者ら
 もこの10年間にマルテンサイト変態とオメガ相変態に関す
 る基礎研究を進め、添加元素の種類や濃度の調整により、内
 部組織を制御する方法等を集中的に研究してきた⁽⁴⁷⁾⁻⁽⁶⁰⁾。
 内部組織には、マルテンサイト兄弟晶の配列状態の他に、数
 原子層のオメガ相の析出、侵入型原子によるナノドメイン形
 成、置換型原子による格子定数変化、結晶方位の制御による
 集合組織形成等があり、原子サイズから結晶粒サイズまでの
 マルチスケールの組織制御と機能改善を進め、以下のような
 研究成果に繋がっている。

(1) マルテンサイト変態

母相(β相)とマルテンサイト相(α'相)の結晶構造は、図8
 に示すようにそれぞれBCCと斜方晶であり、格子対応は、
 以下のように表せる⁽⁴⁸⁾。

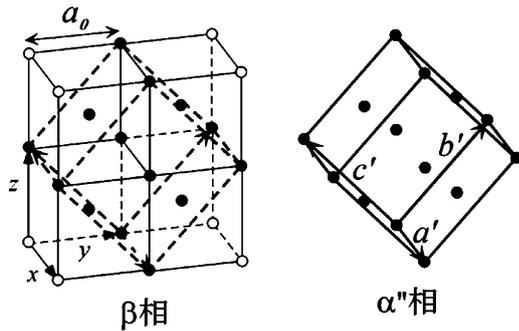


図8 チタン合金の母相(β)とマルテンサイト相(α')の結晶構造.

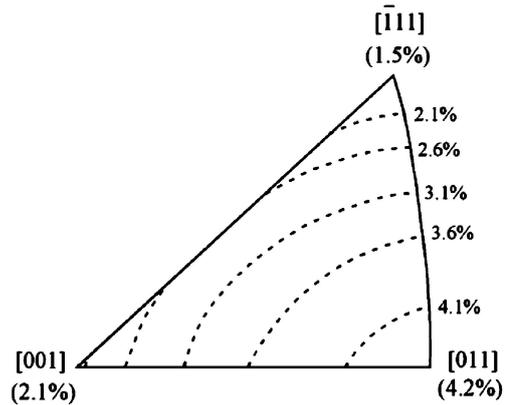


図10 Ti-22Nb合金のマルテンサイト変態歪みの方位依存性.

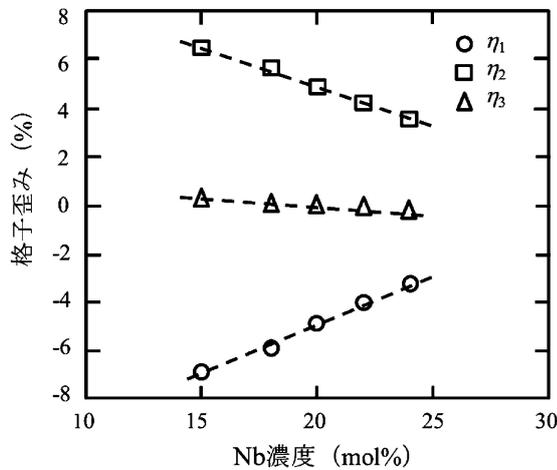


図9 マルテンサイト変態による格子変形の3主軸の格子変形.

$$[100]_{\alpha'} - [100]_{\beta}, [010]_{\alpha'} - [011]_{\beta}, [001]_{\alpha'} - [0\bar{1}1]_{\beta}$$

Ti-(15-24)Nb合金の格子定数から割り出した、マルテンサイト相の変態に伴う変形の3つの主軸の歪み η_1 , η_2 , η_3 を図9に示す。それぞれマルテンサイト相の a' , b' , c' 軸に対応する。このことから、 a' 軸は収縮し b' 軸は膨張し、 c' 軸はほとんど変形しないことが分かる。このような格子変形は、 $(\bar{2}11)_{\beta}$ 面で $[111]_{\beta}$ 方向のせん断変形と同等である。マルテンサイト相の構造にするには、さらに $(0\bar{1}1)_{\beta}$ 面を一層置きに $[011]_{\beta}$ 方向へシヤフルさせることが必要である。

上述のマルテンサイト変態による格子変形は、母相の座標で表すと以下のマトリックス \mathbf{T} で表せる。

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} a'/a_0 & 0 & 0 \\ 0 & (b'+c')/2\sqrt{2}a_0 & (b'-c')/2\sqrt{2}a_0 \\ 0 & (b'-c')/2\sqrt{2}a_0 & (b'+c')/2\sqrt{2}a_0 \end{bmatrix}$$

母相の座標中で任意のベクトル \mathbf{x} を上記の格子変形マトリックス \mathbf{T} で変形させると、変態後のベクトル $\mathbf{x}'(=\mathbf{T}\mathbf{x})$ が求まる。これらを用いると、 \mathbf{x} 方向の変態歪み ε が $(|\mathbf{x}'| - |\mathbf{x}|)/|\mathbf{x}|$ と求まる。Ti-22Nb合金に適用すると、変態歪みの方位依存性は図10で表せ、 $[011]_{\beta}$ 方向で最大の変態歪み4.2%が得られることを示している。しかし、室温で超弾性が現れるTi-26Nb合金では2.5%と小さい⁽⁴⁸⁾。形状回復歪みを大きく

するためには、後述のように、格子変形による歪みを大きくするための添加元素の効果を調べることで、 $[011]_{\beta}$ 方向が圧延方向(RD)に高密度に分布するような集合組織形成が必要になる。

(2) 集合組織

Ti-22Nb-6Ta合金に冷間で95%以上の圧延加工を施すと、加工集合組織が明瞭に形成する。得られた集合組織は、 $\{001\}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\beta}$ である。一方、圧延材を1173 Kで1.8 ksの条件で熱処理すると、 $\{112\}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\beta}$ の再結晶集合組織が得られる。これらの集合組織は、RDに $\langle 011 \rangle_{\beta}$ 方位の密度が最大であり、変態歪みを有効に取り出せる特性を示している⁽⁴⁷⁾。その後の研究で、集合組織の形成には、添加元素の種類と濃度が影響することが分かってきた。この効果には、母相とマルテンサイト相の格子定数の変化により変形様式が変わることも関係している。さらに β チタン合金の母相が通常のBCC構造には現れない $\{332\}_{\beta}$ 双晶変形を示す等の多様な変形様式を理解することで、集合組織形成機構の理解につながってきている⁽⁶¹⁾。

(3) オメガ相

オメガ相には2種類あり、時効で現れる熱的オメガ相と冷却すると現れる非熱的オメガ相がある。熱的オメガ相はTiが多く、添加元素のNbが少ない組成である。このため、熱的オメガ相が形成されると、マトリックスのNbが増えることで M_s が低下することと、マルテンサイト変態の歪み場形成に抵抗になるため M_s が下がることになる。一方、非熱的オメガ相は、冷却すると無拡散の熱弾性型相変態として現れ、組成は母相と変わらず、冷却と共に増加する。このような場合には、冷却と共に M_s が低下し、マルテンサイト変態誘起応力が温度低下と共に上昇する特異な現象につながる⁽⁵⁷⁾。これについては次節で述べる。

熱的オメガ相が形成され易い時効温度を調べた結果が、図11である⁽⁴⁸⁾。Ti-26Nb合金の(a)溶体化処理材に(b)473 K, (c)573 K, (d)673 Kおよび(e)873 Kで1時間時効し

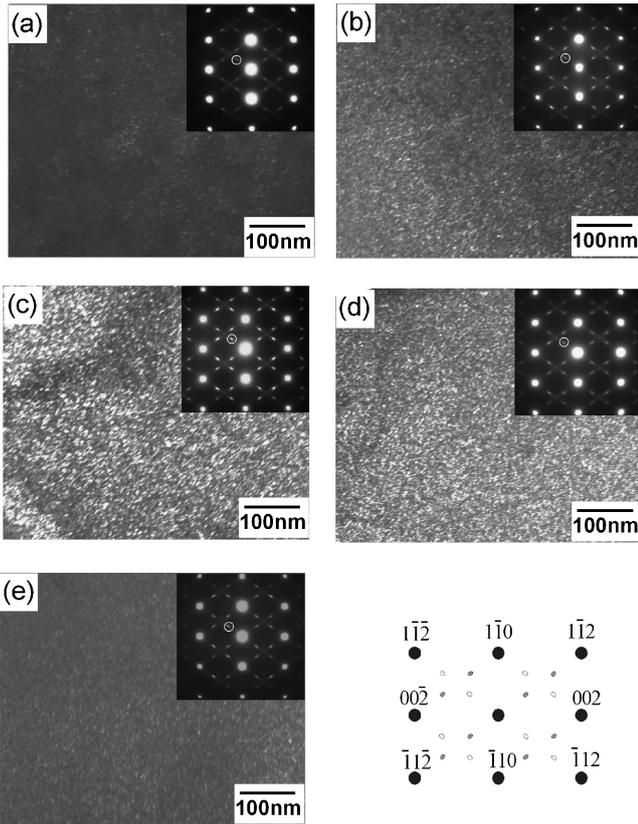


図11 Ti-26Nb合金の(a)溶体化処理材, (b) 473 K, (c) 573 K, (d) 673 K, (e) 873 Kで1時間の時効処理材に形成されたオメガ相の暗視野像。

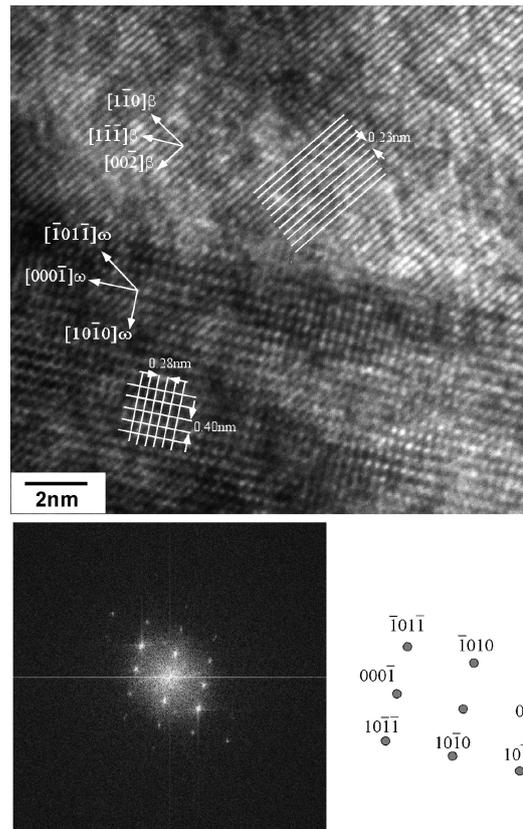


図12 673 Kで1時間時効処理したTi-26Nb合金のオメガ相と母相界面付近の高分解能像と対応するFFT回折斑点。

た試料の熱的オメガ相の暗視野像が示されており、573 Kで熱的オメガ相が形成され易いことが分かる。図12は、この試料の高分解能像であり、オメガ相と β 相(母相)は以下の方位関係を有していることが分かる： $[0001]_{\omega} // [111]_{\beta}$ 、 $[\bar{1}01\bar{1}]_{\omega} // [\bar{1}10]_{\beta}$ および $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\omega} // [110]_{\beta}$ 。これは、オメガ相の(0001) $_{\omega}$ 面が β 相の4つの $\{111\}_{\beta}$ に平行であり、4つのオメガ相バリエーションがあることを示す。一方、面間距離 d には以下の関係がある： $d_{(0001)_{\omega}} = 3d_{(222)_{\beta}} = \sqrt{3}a_{\beta}/2$ 。これは、オメガ相は β 相の3つの $\{111\}_{\beta}$ 面の内、2つが合体した六方晶であることを示している。しかし、一般には、オメガ相は2つの面が近づいているが合体していない三方晶であることも多い。

(4) 添加元素の効果

置換型添加元素には、 β 相を安定化するNb, Mo, Ta等と α 相を安定化するAlがある。侵入型元素のOやNも α 相安定化元素である。いずれでもない元素としてSnやZrがある。いずれの元素も、特性に密接に関わるので重要な元素である。

チタン形状記憶合金は生体材料としての利用が念頭にあるので、基本的には室温または体温で超弾性を示すことが望まれる。このためには、 M_s 温度が室温よりも多少低いことが条件である。この制約を課すことで、添加元素の量が決まる

ことになる。

室温で超弾性を示すTi-26Nb合金の場合、 $[011]_{\beta}$ 方向の変態歪みが2.5%と小さい。Ti-Ni合金の最大回復歪みが約11%であり、多結晶体でも5%程度の回復歪みが現れることを考えると、十分ではない。解決方法は、第三元素の添加であるが、超弾性が現れることを条件にすると、Zr, Mo, Ptの添加で変態歪みは増加する。例えば、Ti-NbにZrを添加することで、 $[011]_{\beta}$ 方向の変態歪みを7%程度にできる。チタン合金は強加工が可能で、 $\{001\}\langle 1\bar{1}0\rangle_{\beta}$ や $\{112\}\langle 1\bar{1}0\rangle_{\beta}$ の強い集合組織が形成できるため、多結晶体でも大きな回復歪みが可能になる。添加元素と集合組織の効果を用いて、Ti-Ni多結晶に匹敵する変態歪みが β チタン合金でも可能になった。

高温形状記憶合金を開発するためには、チタン合金の場合は加工性の問題がないため、変態温度を上げて高温で組織が安定であるようにすればよい。チタン合金の組織の安定性で問題なのは、数百度の温度領域で熱処理するとオメガ相が時効析出し、変態温度が低下し材料が脆くなることである。オメガ相の出現を抑えることは、チタン系の高熱材料の開発にも重要である。オメガ相の形成を抑えるには、Tiに添加するNb等の濃度が高い程効果があるが、変態温度を上げるには、添加元素の濃度を下げることが必要である。この両方の効果を考え併せると、 M_s 温度を下げる効果の小さい添加元

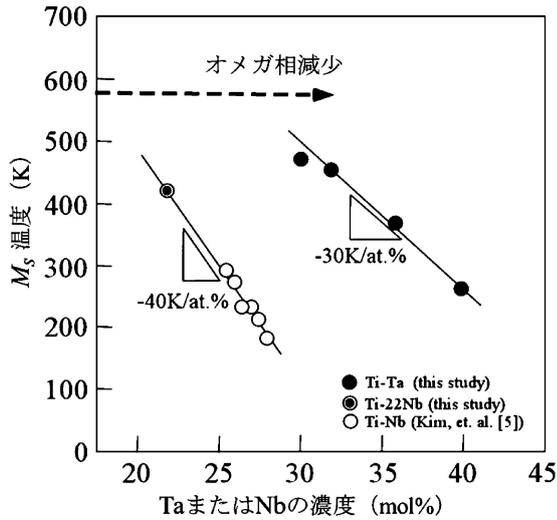


図13 Ti-Ta合金とTi-Nb合金の M_s に及ぼすTaあるいはNb濃度の効果.

素の場合は、目的の M_s を得るために他の元素を使うよりも多くの添加が可能になる。その結果、オメガ相の出現が抑えられる。このような発想で見いだされた系がTi-Ta合金である⁽⁶²⁾⁻⁽⁶⁵⁾。図13にTi-NbとTi-Taの M_s とNb又はTaの濃度の関係を示す⁽⁶²⁾。473 Kの M_s が必要な場合は、Nbでは20%の添加が必要であるが、Taでは30%程度の添加ができる。その結果、Ti-Ta系の方が中間温度の使用環境下でオメガ相出現を抑えることができる。

さらにオメガ相を抑えるためには、他の添加元素が必要になる。Ti-30Ta合金に各種の元素を1%添加して、溶体化処理材と時効材の M_s を比較すると、時効による M_s の低下が少ない元素が候補に挙がる。そのような元素は、AlとSnであることが見出された⁽⁶³⁾⁽⁶⁵⁾。その結果、Ti系高温形状記憶合金には、Ti-Ta-X(Al, Sn)が基本になることが分かった。

オメガ相の形成を抑える効果のあるSnを添加すると、通常の形状記憶合金とは異なる特異な現象が現れることがある⁽⁶⁶⁾。Ti-15Nb-3MoにSnを添加したTi-15Nb-3Mo-(0-1.5)Sn合金の室温における応力-歪み曲線を図14(a)に示す。負荷時のマルテンサイト変態誘起応力($\sigma_{\beta \rightarrow \alpha'}$)と除荷時の逆変態終了応力($\sigma_{\alpha'' \rightarrow \beta}$)をそれぞれ矢印と二重矢印で示してある。いずれの組成でも超弾性が現れるが、両応力をSn濃度の関数で整理すると図14(b)になり、 $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha'}$ はSnの増加と共に1%までは下降し、1%以上になると上昇する。本来のSnの効果は M_s を下げるため、 $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha'}$ はSnの増加と共に単調に上昇するはずである。しかし、Ti-15Nb-3Moには非熱的オメガ相が形成され、 M_s を低下させていたので、Snの添加でオメガ相を少なくすることで M_s を上昇させることになる。この効果が、Snの添加による M_s を降下させる本来の効果よりも上回って、結果的に M_s が上昇し $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha'}$ が降下したことになる。Snが1%以上になると、オメガ相は少なくなり、Snの本来の効果により $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha'}$ が上昇するようになる。一方、 $\sigma_{\alpha'' \rightarrow \beta}$ はSn濃度の増加と共に単調上昇している。これは、マ

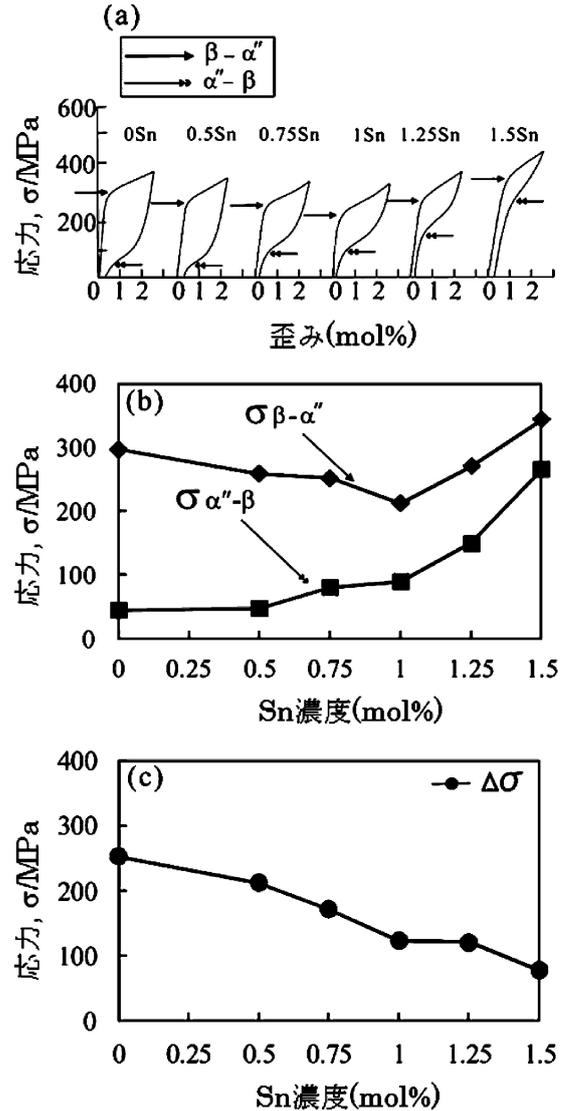


図14 Ti-15Nb-3Mo-(0-1.5)Sn合金の(a)応力-歪み曲線および(b) $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha'}$ と $\sigma_{\alpha'' \rightarrow \beta}$ 、(c) $\Delta\sigma$ のSn濃度依存性.

ルテンサイト変態後は、非熱的オメガ相はマルテンサイト相になるため⁽⁵⁷⁾、マルテンサイト相から逆変態することにはオメガ相は関係しないためである。その結果、図14(c)に示すように応力ヒステリシスがSn増加に伴って単調に減少することになる。

以上のように、固溶元素添加の効果は機能特性の向上に効果がある。Nbの代わりにZr, Mo, Ptを添加すると変態温度を変えずに変態歪みを大きくすることができた。AlとSnの添加によりオメガ相の析出を抑えることで M_s の安定化が可能になった。これらは置換型元素であるが、OやNの侵入型元素も、機能特性に大きな影響を与える。侵入型元素については以下に述べる。

(5) 酸素の効果

前述のように、チタン合金の特性は多くの添加元素に影響

を受けるが、強度に関しては酸素や窒素のような侵入型元素が最も効果がある。

侵入型元素として酸素を添加すると、図15に示すように、酸素周りの歪みを緩和するために、 $(0\bar{1}1)_\beta$ 面上で $\pm[011]_\beta$ 方向に原子のシャフルが起きる⁽⁵⁸⁾。さらにマルテンサイト相を形成するためには、 b' 軸 $([011]_\beta)$ が伸び、 a' 軸 $([100]_\beta)$ が収縮しようとする。このようなナノドメインはマルテンサイト相と同じく母相との格子対応が6通りある⁽⁵⁹⁾。このナノドメインは、温度が M_s 付近になるか、応力がマルテンサイト変態を誘起できる程度になると形成され成長する。成長する格子変形の方向は、マルテンサイト相に近づく方向である。

ナノドメインの特性をさらに詳しく調べるために、応力下での反応を調べることが必要になる。図16にTi-26Nb-(0-1)O合金の応力-歪み曲線を示す⁽⁶⁷⁾。酸素を添加していく

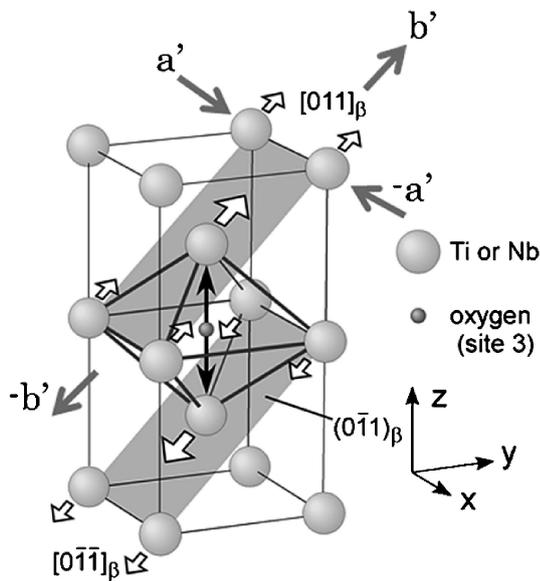


図15 酸素周りに形成された格子変形とシャフリングを含むナノドメイン。

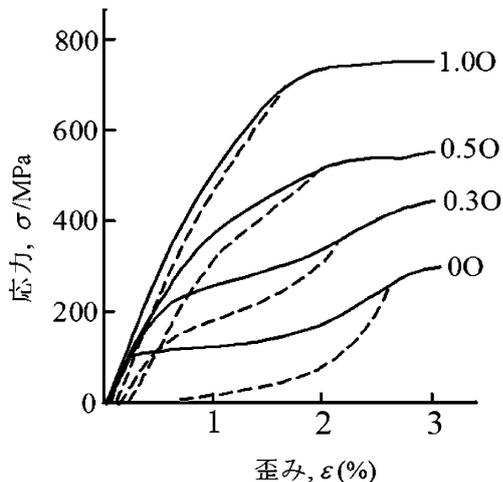


図16 Ti-26Nb-(0-1)O合金の応力-歪み曲線。

と、応力誘起マルテンサイト変態とその逆変態による超弾性変形から応力ヒステリシスの小さい非線形の弾性変形に移行していく。この変形に対応したその場X線回折測定の結果を図17に示す⁽⁶⁷⁾。Ti-26Nb合金では、歪みの増加と共に母相のピークとは別の場所にマルテンサイト相のピークが現れ、後者のピーク強度を増しながら前者のピーク強度が減少する、典型的な1次の相変態挙動である。これに対して、Ti-26Nb-1O合金では、母相のピークが連続して高角度側に移動するだけで、マルテンサイト相のピークが独立して現れない。このことは、酸素周りの格子変形であるナノドメインがマルテンサイトの構造に近づいていく過程を示している。これが、ゴムメタルの非線形大弾性変形の機構である。1次のマルテンサイト変態ではないが、2次的な変態のナノドメインの成長がゴムメタルの大きな非線形弾性歪みの起源であり⁽⁵⁸⁾⁽⁶⁷⁾、従来言われていたような純弾性変形ではない。

(6) ゴムメタル

チタン合金の中で、ある特定の合金組成を有し酸素を0.7%以上含み、十分な冷間加工を加えた場合にゴムメタルと呼ばれる材料ができる⁽⁴⁶⁾。ゴムメタルの主要な特性は、高強度、高加工性(低加工硬化率)、非線形大弾性歪み、インバー効果、低ヤング率、エリンバー効果である。これらの内、非線形大弾性歪み、インバー効果、エリンバー効果の特性を説明する機構については、これまでに多くの議論が酸素、 ω 相、マルテンサイト変態との関係で為されてきているが、確定した説には至っていなかった。しかし、前項で述べた著者らの最近の研究により、酸素の周りの応力緩和のための格子歪みとしてのナノドメインを考えることで、説明ができることが分かってきた。

まず、高強度については、既に知られているように酸素が侵入型固溶することで起こる固溶硬化によるものである。強度が上がると、転位によるすべり変形ではなく、結晶面が一度にずれる理想強度を示す変形に変わる。また、ヤング率が低いので、理想強度も低くなり、転位に依らない結晶面のすべり変形が可能になる。その結果、塑性変形は加工硬化を伴わなくなるため、低加工硬化率を示し、高加工性が特徴となる⁽⁴⁶⁾。

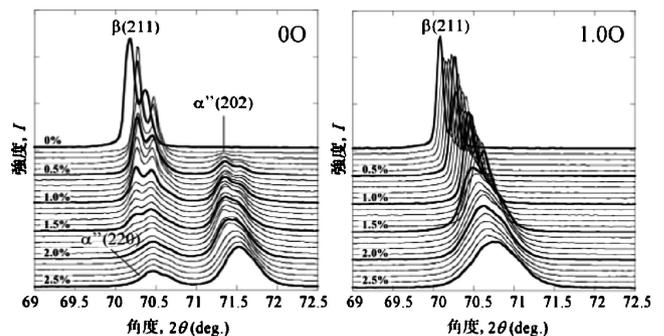


図17 Ti-26Nb合金とTi-26Nb-1O合金の引張その場X線回折測定結果。

非線形大弾性歪みは、前節で述べた酸素の周りに形成されるナノドメインが応力下では格子変形を進め、マルテンサイト相の構造に近づいていく過程で生まれる変形に起因している。これは、2次の相変態の挙動を示すため、応力ヒステリシスが小さくなり、大きな非線形弾性変形挙動を示すことになったと理解できた⁽⁵⁸⁾⁽⁶⁷⁾。

インバー効果もナノドメインにより機構が説明できる。ゴムメタルの熱膨張特性を、加工材と焼鈍材と比較すると、焼鈍材は圧延方向(RD)もそれに垂直方向(TD)も通常の熱膨張挙動を示し、ゴムメタルもTDでは通常の挙動である。しかし、RDではインバー効果を示す。焼鈍材は冷間加工後に1023 Kで0.6 ksの熱処理を施され、加工時に導入された歪みが除かれている。一方、加工材は歪みを含んでいるため、RDに変形を起こす内部応力が存在する。いずれの試料も集合組織を有し、同じ $\{001\}\langle 110 \rangle_{\beta}$ である。この集合組織により、試料は、RDが $[1\bar{1}0]_{\beta}$ 、TDが $[110]_{\beta}$ 、NDが $[001]_{\beta}$ の単結晶であると見做すことができる。この場合、ナノドメインは母相とマルテンサイト相の関係と同様の6つの格子対応を示す(V1~V6バリエント)ので⁽⁵⁸⁾⁽⁵⁹⁾、冷間加工で選ばれるナノドメインバリエントは圧延面法線方向に収縮するV5とV6になる。これらの内、V5はTDに伸び、V6はRDに伸びる歪み成分を持つので、圧延加工によりV6が優先的に形成される。この試料を冷却すると、V6が成長しRDが伸びるため、熱的に収縮する一般特性とお互いの効果をキャンセルして歪みがゼロになる。これが冷間加工されたゴムメタルのRDにのみにインバー効果が現れる機構である。

低ヤング率は、マルテンサイト変態を起こす合金で一般的に認められる現象である。変態温度に近づくときせん断弾性定数 $c'((c_{11}-c_{12})/2)$ が低くなり、 $\{110\}_{\beta}$ 面で $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\beta}$ 方向のせん断変形が起こり易くなる結果、格子の軟化が起こり、母相からマルテンサイト相へ格子変形し易くなるのが低ヤング率の原因である。ここで、酸素が入ると、マルテンサイト変態温度以下になっても、ナノドメイン同士が格子変形を抑え合うため、ナノドメインはマルテンサイト相に移行しない。しかし、温度的にはマルテンサイト相が安定なので、マルテンサイト構造になり易い格子軟化の状態が広い温度範囲に渡り存在することになる。これが、ゴムメタルを含むチタン合金で低ヤング率が現れやすくなる機構である。

エリンバー効果もナノドメインの性質で説明ができる。まず、非線形の弾性変形をするということは、ナノドメインの成長と共にヤング率が低下することを示している。加工状態では優先方位のV6ナノドメインが多く配列しており、冷却によるナノドメインの成長に伴いヤング率が低下することになる。一方、一般金属の特性としては、温度が下がるとヤング率が増加するので、双方の効果が相殺し合ってヤング率が温度変化に依らず一定値を保つことになる。これがエリンバー効果の機構である。

以上のように、 β チタン形状記憶・超弾性合金の基礎研究を進めることにより、長年不思議であったゴムメタルの特異な性質である、非線形大弾性変形、インバー効果、低ヤング

率およびエリンバー効果の機構が解明できたことになる。

6. 被引用件数

2012年の本多記念講演に際して書いた解説に、2012年1月1日付の著者の被引用件数(CI)に関する考察を行った⁽²⁾。一部の読者には好評であったので、詳しい考察は前解説に任せるとして、ここでは2年程の間の変化について簡単に報告しておく。2013年12月1日付のデータを図18に示す。CIが50件以上の論文のデータを年代別に示している。合計47編あるので、前回の39編より8編多くなっており、その結果、h-indexも44から47に増えている。また、前回の総CIは6300であり、今回は7736なので1436増えたことになる。1年当たり平均749の増加である。この調子で進めば3年後の2016年末頃には総CIが10000を超えることが期待できる。

7. 研究のルーツ

本稿の本文は、以上の章で終わる。余談として、著者の研究のルーツということについて触れてみたい。修士課程を修了後約40年間金属分野で研究を行ってきた著者の経歴で、多くの研究者と異なることは、学部と修士の6年間に機械工学を学んだことである。修士の研究テーマが「金属材料の疲労寿命に及ぼす静水圧力の効果」で、静水圧力はせん断応力成分を持たないため必ず変形には影響しないにも関わらず、疲労き裂の発生を抑えることで疲労寿命を延ばす効果があることを実験的に示した。しかし、疲労き裂の発生と伝播の機構を考えるためには、疲労過程で起こる内部組織の変化を把握することが不可欠であることを実感した。力学因子を主要なパラメーターとして考える機械工学の分野ではないため、金属工学科に出向き学部と修士の授業を同時期にまとめて受講することにした。単位は機械工学で足りているので、正規の学生としてではなく、講義担当教官に頼んで単位不要で受講させて頂いた。毎回の授業中に疑問点を質問し、その都度的確な答えを頂いたのは藤田廣志阪大名誉教授(故人)で

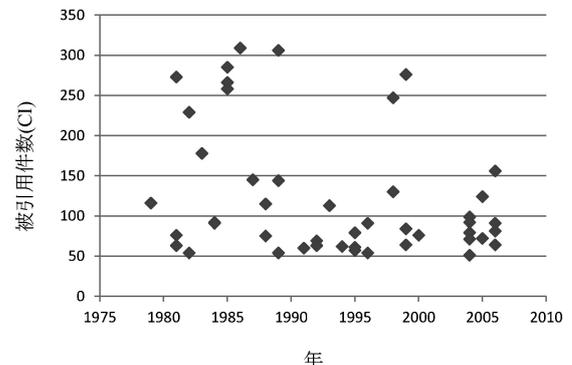


図18 各年度の被引用件数(CI), 2013年12月1日のデータ。

あった。教室では正規の学生よりも目立っていたようである。おそらく正規受講生よりも目的意識を強く持って学んだため、吸収量は多かったように思う。その縁で、博士課程は冶金学専攻で指導を受けるようになった。

その時に選んだ研究テーマは、「多結晶金属の変形機構」であった。多結晶の強度は、結晶粒径の効果を記述したホール・ペッチの関係の他に、結晶粒間の力学的相互作用が重要な役割を果たしていることを実験と解析により定量的に明らかにした⁽⁶⁸⁾⁽⁶⁹⁾。その結果、結晶粒間の拘束作用が及ぶ範囲(相互作用する結晶粒の数)は、結晶粒径の他に金属の種類により異なることも実証し、積層欠陥エネルギーを含めた転位の性質や集合組織によっても影響されることを示した⁽⁶⁹⁾。この成果は、材料力学のセンスと金属組織学の理解とを組み合わせることにより出来上がったものであり、機械工学と金属工学の両方に視点を持つ著者であるから選択し、解明できたテーマであったと思う。この結晶粒間の拘束作用は、ミクロンオーダーの微小試験片の強度では、ホール・ペッチの関係が成り立たなくなることに對する答えを与えるものとして最近発掘され、出版から約30年後の2007年以降毎年10件以上の被引用件数を示している。

この結晶粒間の拘束作用は、昨年より提唱されたプラストンという概念とも関係することが指摘されている⁽⁷⁰⁾。単一原子層で起こる単純シアによる転位の動きだけでは、材料の変形全体は把握できず、双晶変形時の数原子層の範囲に及ぶ原子のシャフル、シアバンドのような転位の集団運動、回位、マルテンサイト変態等を包含する上位概念が必要であるとし、ある体積素片に存在する原子の協調的な集団運動(集団励起)をプラストンと名付けている⁽⁷⁰⁾。博士課程の時の研究に基づき提唱した、結晶粒間の拘束作用という概念は、多結晶の塑性変形はこの拘束作用の及ぶ範囲で集団的に起こることを示唆しており、プラストンの中で最も大きいサイズの変形集団と捉えることができる。35年前の研究成果が、これから始まろうとしている研究のプラストンという新しい概念に含まれるものであるという指摘に興味深さを感じている。

8. おわりに

Ti-Ni合金の研究の歴史は長く、著者自身が研究を始めてからも35年近く経っているが、前述のようにTi-Ni-Pd-Cu高温形状記憶合金で2種類の析出物が転位組織のある時のみ形成され、高温で転位組織よりも安定であり有用な機能の発現に繋がったのが、一昨年である⁽³²⁾⁽³³⁾。材料の研究に終りが無いことを実感している。また、 β チタン形状記憶・超弾性合金はオメガ相変態が随所に顔を出し、置換型元素と侵入型元素の効果も特徴があり、Ti-Ni合金よりも複雑なところが多く、予想外の発見が連続している段階である。また、ゴムメタルの特異な性質の機構解明にも繋がった。多くの研究者にとって長期間関わっていける魅力的な材料である。さらに開発が進展し、Ti-Ni合金と同じく大きな応用市

場が形成されることを確信している。

金属材料の研究を、疲労、塑性変形、マルテンサイト変態に関して約40年間行ってきたが、毎日の積み重ねが成果に結びつくということの連続であった。研究の開始は想定した目標を持って始めるが、実験データを積み重ねていくと新しい知見が見えてくる。いずれの材料も調べれば必ず思ってもいなかった側面を見せ、発見の嬉しさを与えてくれた。まだ現役であるので回顧するには少し早いですが、本稿を書くに当たり、これまで研究を続けて来られたことに感謝している。金属の疲労の研究に興味を持つきっかけを与えて頂いた大路清嗣阪大名誉教授、金属分野で研究を行えるように受け入れて頂いた藤田廣志阪大名誉教授(故人)、形状記憶合金の分野に引き入れて頂いた大塚和弘筑波大名誉教授、自分で運営するようになった研究室で共に研究を行い現在も各所で研究に従事している、細田秀樹東工大教授、金熙榮筑波大准教授、山本篤史郎宇都宮大准教授、北村一浩愛知教育大准教授、長弘基北九州市立大准教授、賀志榮陝西理工学院教授、邢鴻雁天津科技大准教授、Venky Saravanan インド PSG 工大講師、金宰逸韓国東亜大准教授、Anak Khantachawana タイ国キングモンクト工大准教授、友澤方成電中研研究員、Pio John Buenconsejo シンガポール NTU 研究員、Yazan Al-Zain ヨルダン大講師、Yaw-Wang Chai 東工大助教、田原正樹東工大助教、戸部裕史 JAXA 宇宙科学研究所助教、新居陽一理化学研究所研究員、徐勤思中国科学院研究員、Muhammad Imran Khan パキスタン GIK 工大助教、Luis A.L. Pavón メキシコエボレオン自治大教授をはじめ、多くの研究員と学生諸君に感謝申し上げる。

文 献

- (1) 宮崎修一：まてりあ, **35**(1996), 179-184.
- (2) 宮崎修一：まてりあ, **51**(2012), 209-215.
- (3) T. Yoneyama and S. Miyazaki: Shape Memory Alloys for Biomedical Applications, Woodhead Publishing, England, (2009).
- (4) K. Yamauchi, I. Okata, K. Tsuchiya and S. Miyazaki: Shape Memory and Superelastic Alloys—Technologies and applications, Woodhead Publishing, England, (2011).
- (5) 金 熙榮, 宮崎修一：チタン, **57**(2009), 275-281; **58**(2010), 44-51, 151-157, 238-245.
- (6) S. Miyazaki, K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu: Trans. JIM., **22**(1981), 244-252.
- (7) S. Miyazaki, T. Kawai and K. Otsuka: Scripta Met., **16**(1982), 431-436.
- (8) S. Miyazaki, T. Kawai and K. Otsuka: Journal de Physique, **43**, Suppl., 12 (1982), C4-813-818.
- (9) 小岩昌宏：金属, **81**(2011), 595-606.
- (10) G. B. Kauffman and I. Mayo: The Chemical Educator, **1**, No. 2, Springer-Verlag, New York, (1996), 1-5.
- (11) W. J. Buehler: WOL Oral History Supplement, WOLLA LEAF Winter 2006, Vol. VIII, Issue I.
- (12) W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and R. C. Wiley: J. Appl. Phys., **34** (1963), 1475-1477.
- (13) S. Miyazaki, K. Otsuka and Y. Suzuki: Scripta Met., **15**(1981), 287-292.
- (14) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: Journal de Physique, **43**, Suppl. 12(1982), C4-255-260.
- (15) S. Miyazaki and K. Otsuka: ISIJ Int., **29**(1989), 353-377.

