

超弾性を利用したエネルギー貯蔵材料の研究

Study of energy storage material utilizing the superelasticity effect

代表研究者	筑波大学物質工学系教授	大塚和弘	
	Prof., Inst. of Materials Sci., Univ. of Tsukuba		Kazuhiro OTSUKA
協同研究者	大阪大学産業科学研究所教授	清水謙一	
	Prof., Inst. of Scientific and Ind. Res., Osaka Univ.		Kenichi SHIMIZU
	筑波大学物質工学系講師	宮崎修一	
	Assis. Prof., Inst. of Materials Sci., Univ. of Tsukuba,		Shuichi MIYAZAKI
	大阪大学産業科学研究所助手	坂本英和	
	Res. Assoc., Inst. of Sci. and Ind. Res., Osaka Univ.		Hidekazu SAKAMOTO

The alloys undergoing thermoelastic martensitic transformations exhibit the superelasticity effect, which is realized by stress-induced martensitic transformation upon loading, and the reverse transformation upon unloading. The alloys can be used as energy storage materials, because of potentially high energy density compared to those of ordinary springs. The purpose of the present research is to investigate the mechanism of the martensitic transformation including the structure of the martensite, and the fundamental conditions and mechanisms to improve superelasticity characteristics as energy storage material (i.e. high energy density and energy storage efficiency). We chose Ti-Ni alloys near equi-atomic composition among many superelastic alloys, because of its importance as practical alloys. Both single crystals and polycrystals were used for fundamental and practical purposes, respectively.

The authors succeeded in fabricating the single crystals of Ti-Ni alloy by strain anneal method. By utilizing the single crystals they determined the crystal structure of the martensite and analyzed the crystallography of martensitic transformation in the present alloy. By utilizing the single crystal X-ray diffraction method, the atomic parameters reported by Michal and Sinclair were refined to those with the R-factor of 4.5% (wR=5.7%) with anisotropic temperature factors. All the crystallographic parameters, such as the habit plane, orientation relationship and shape strain, characteristics of the martensitic transformation in the present alloy, were measured for the first time. These data were compared with the results of the phenomenological theoretical analysis, and consistent results were obtained. This provides a thorough understanding on the mechanism of the martensitic transformation in the present alloy.

The conditions to improve superelastic characteristics have been extensively studied by tensile tests by changing Ni content and thermo-mechanical treatments for polycrystalline specimens, and the following results were found. 1) The superelasticity characteristics were remarkably improved by ageing at 673K after solution treatment at 1273K for alloys with Ni content higher than 50.5at% Ni. But there is no ageing effect for the alloys with Ni content lower than 50.1at% Ni. 2) Higher the Ni content, the more the ageing effect. But the alloys with Ni content higher than 51.0at% is not useful because of low workability. 3) Even for alloys with no ageing effect, the superelasticity can be remarkably improved by annealing at 673K right after cold work. 4) High energy density of 42.2 MJ/m³ was obtained for the Ti-50.6at% Ni alloy, which was aged at 673K right after cold work. This energy density is about 40 times higher than that of ordinary springs.

By electron microscopy observation of the above variously thermo-mechanically treated specimens, the improvement of superelasticity characteristics by ageing was found to be due to precipitation hardening by finely dispersed precipitates. The observation also revealed that 673K ageing gave the finest dispersion of precipitates among various ageing treatments, leading to the highest

resistance for the dislocation motion. Similarly, the annealing at 673K right after cold work was found to produce high density of re-arranged dislocations, leading to high resistance for dislocation motion. Thus the origin for the improvement of the superelasticity characteristics described above were clarified.

The stability of superelasticity characteristics under cyclic stress was examined. As a result, it was found that the above special thermo-mechanical treatment also provided stable superelasticity characteristics, if the specimens were pretrained several tens of times. Fatigue lives of these materials were also investigated. Again the above special thermo-mechanical treatment had a good effect on the fatigue life, but the actual fatigue life was on the order of 4×10^4 . For further improvement of the fatigue life, more study is required.

研究目的

近年、熱弾性型のマルテンサイト変態をする材料には超弾性と呼ばれる性質のあることが明らかになった。超弾性とは、この材料に応力を加えると見掛け上、数~20%にも及ぶ塑性変形を起こすが、除荷時にはそれらのひずみが回復してしまう性質であって、応力負荷時の応力誘起マルテンサイト変態と除荷時の逆変態によって引き起こされるものである。これは変形中に蓄えたエネルギーを除荷時に放出できる材料と考えることができる¹⁾。例えば、市街地を走行する自動車では、頻繁な発進・停止の繰返しにより失うエネルギーは、自動車の加速に要する燃料消費量の半分にも達することが知られている。もし超弾性材料を利用すれば、減速時に制動装置によって熱エネルギーとして排棄されてしまうエネルギーを簡単な装置で回収することが可能である。すなわち、この材料は機械的エネルギーを貯蔵でき広い応用の可能性を持っている。エネルギー貯蔵材料としての超弾性材料の性能は、破壊強度、材料が蓄えうるエネルギー密度、並びにエネルギー貯蔵効率によって決まる。筆者らはこれまでの研究によって、単結晶試料は超弾性材料として良い性能を持っており、Cu-Al-Ni 合金単結晶は、鋼の弾性のエネルギー密度の約50倍のエネルギー密度を持つことを明らかにしたが²⁾、実用的には多結晶を用いなければ経済的に見合わないであろう。しかし、一般に多結晶体ではエネルギー密度は低くなる。本研究は実用の超弾性材として最も優れた Ti-Ni 合金につき、引張試験、電子顕微鏡観察、X線回折を併用した基礎研究を行なうことにより、多結晶

体でもエネルギー密度と破壊強度の高い超弾性材を得るための基本的条件を明らかにし、実用に適う超弾性材料を開発しようとするものである。

上述した超弾性という現象は、応力を負荷したときの応力誘起マルテンサイト変態と応力を除荷したときの逆変態によって引き起こされるものである。したがってTi-Ni合金の超弾性特性を明らかにするためには、この合金の応力誘起変態の特徴を明らかにしなければならないが、この合金では単結晶を作製することが極めて困難であるため、これまでこのような基礎的研究が著しく立ち遅れている。このため本研究では単結晶を用いた基礎的研究と破壊応力やエネルギー密度の高い多結晶試料を作り出すという実用をねらった研究を平行して進めていく。具体的な研究計画は次の通りである。

- (1) 単結晶試料によるマルテンサイト相の結晶構造解析
- (2) 単結晶試料による応力誘起マルテンサイト変態の結晶学的研究
- (3) 加工および熱処理による超弾性特性の改善
- (4) 加工および熱処理による超弾性特性の原因の徹底的解明
- (5) 超弾性特性に及ぼす繰返し変形の影響の研究

研究成果

1. 単結晶試料によるマルテンサイト相の結晶構造解析

マルテンサイト変態の機構を解き明かす第一歩は、マルテンサイト相の結晶構造を知ることであ

る。このため Ti-Ni 合金のマルテンサイトの結晶構造については多数の研究が行なわれており、その格子系が単斜晶に属すること並びにその格子定数は大塚らならびに Hehmann らによる研究によりほぼ確定している^{3),4)}。しかし原子座標については十分満足のいく結果は得られていない。1981年 Michal と Sinclair⁵⁾ は、粉末試料の X 線回折図形と電子回折図形から構造解析を行ない、R 因子が 17% という比較的よい結果を得ていたが、彼らの得た原子座標を従来得られていた粉末中性子回折のデータに適用すると、R=37% と解析結果は極めて悪く、もっと精密な構造解析が望まれていた。これまで精密な構造解析が困難だった理由は、Ti-Ni 合金では単結晶の作製が困難で、信頼のおける単結晶回折図形が得られなかったからである。

幸い筆者らは歪焼鈍法を用いて Ti-49.2 at % Ni 合金の単結晶を作ること成功し、しかも応力誘起変態の手法を用いてマルテンサイトの単結晶を作ることにも成功したので、X 線回折の標準の手法を用いて精密な構造解析を行なった。まず [100], [010] および [001] 晶帯軸のゼロ層の X 線プリセッション写真での消滅則から、このマルテンサイトの空間群は $P2_1/m$ と決定されたが、これは Michal と Sinclair が以前報告した結果と同じであった。次に 4 軸回折計 Syntex $P2_1$ を用いて、593 個の反射を測定し、さらにそのうち、等価なものについては平均化することにより、最終的に 307 個の独立な反射強度を得た。

構造解析は、 $(|F_o| - |F_c|)^2$ の重みつきの和を最小にする標準の最小自乗法によって行なった。ここに、 F_o および F_c は、それぞれ結晶構造因子の観測値と計算値であり、重みとしては分散の逆数をとった。上述のように Michal と Sinclair の結果が正しい空間群を与えることがわかったので、彼らの原子座標を初期値として与えたところ、 $R=38.6\%$ (weighted $R=40.1\%$) であった。しかしこれに非等方性温度因子を入れて、最小自乗法を実行したところ、 R 値は、 $R=4.5\%$ ($\omega R=5.7\%$) まで下った。これは極めて良い結果であり、このときの結晶構造因子の理論値と実測値が

表 1 Ti-Ni マルテンサイトの原子座標。
 x 1/4 z , \bar{x} 3/4 z

Structure	MS model	Present structure
Ti: x	0.4726	0.4176(5)
z	0.221	0.2164(3)
Ni: x	0.0525	0.0372(4)
z	0.693	0.6752(2)
Conventional coordinates		
Ti:	0, 0, 0	0, 0, 0
	0.055, $\frac{1}{2}$, 0.558	0.1648, $\frac{1}{2}$, 0.5672
Ni:	0.580, 0, 0.472	0.6196, 0, 0.4588
	0.475, $\frac{1}{2}$, 0.086	0.5452, $\frac{1}{2}$, 0.1084

いかによく一致しているかは表 2 の両者の比較からも一目瞭然である。なお、このようにして得られた原子座標を表 1 に、Michal と Sinclair の結果と比較して示してある。両者の違いはめいりょうであろう。なおこの表において、上側に示したのは対称中心を原点としたときの原子座標であり、下側は同じものを Ti 原子の一つを原点として書き直したものである。以上の結果をもとに、Ti-Ni, Ti-Ti, Ni-Ni などの結合距離の計算も行なったが、その結果も極めて満足のいくものであった。表 1 の原子座標を (010) 面に投影して示したのが図 1 である。この図から、本合金のマルテンサイトは、他の β 相合金のように 2 次元稠密面の積層構造ではなく、3 次元の稠密構造であることがわかる。図 2 は、(001) 面上の $a/2[100]$ のすべりが、一層の双晶 (斜線部) を作り出すことを示している。以前筆者らは³⁾、電子顕微鏡観察により (001) 面の積層不整の存在を確認していたが、図 2 のモデルはこの結果をよく説明するものである。以上の他本マルテンサイトの構造解析については、研究発表 5) を参照されたい。

2. 単結晶試料による応力誘起マルテンサイト変態の結晶学的研究

マルテンサイト変態を特徴づける結晶学的な量として、母相とマルテンサイト相の界面を母相のミラー指数で表す晶癖面、母相とマルテンサイト相の間の結晶方位関係、および変態の際のせん断変形 (シア) の方向と大きさがある。十分大きな結晶あるいは単結晶があればこれらの量を実験

表 2 Ti-Ni マルテンサイトの結晶構造因子の計算値と実測値の比較.

H	K	L	FOBS	FCALC	H	K	L	FOBS	FCALC	H	K	L	FOBS	FCALC	H	K	L	FOBS	FCALC
-5	0	-2	6.74	6.31	-3	5	1	3.12	2.92	-1	0	0	8.28	7.52	0	0	-6	4.54	4.42
-5	0	0	4.46	4.24	-3	5	2	8.04	8.21	-1	0	1	9.31	8.94	0	0	-4	1.95	2.00
-5	0	4	1.82	1.25	-3	5	4	4.00	3.87	-1	0	2	6.31	6.43	0	0	-3	9.19	9.00
-5	1	0	5.06	4.56	-3	6	-3	4.90	5.92	-1	0	3	12.54	15.35	0	0	-2	27.30	25.77
-5	1	2	5.44	4.82	-3	6	-2	5.29	5.71	-1	0	4	11.81	13.16	0	0	-1	8.14	7.47
-5	1	3	3.61	2.88	-3	6	-1	2.53	2.50	-1	0	5	7.10	7.20	0	1	-7	4.72	4.59
-5	2	-2	6.08	6.32	-3	6	0	3.45	3.40	-1	0	6	8.59	8.04	0	1	-6	6.39	6.37
-5	2	0	4.10	4.00	-3	6	4	4.83	5.03	-1	0	8	3.04	2.02	0	1	-5	8.84	9.93
-5	2	5	3.14	2.82	-2	0	-8	5.90	5.76	-1	1	-8	3.47	3.31	0	1	-4	17.28	17.08
-5	3	0	4.42	4.11	-2	0	-6	6.72	6.33	-1	1	-7	5.90	5.74	0	1	-3	6.42	6.27
-5	3	2	4.66	4.32	-2	0	-5	2.00	2.03	-1	1	-5	4.02	4.14	0	1	-2	22.15	21.44
-4	0	-1	6.25	6.12	-2	0	-2	12.79	12.39	-1	1	-4	3.14	3.33	0	1	-1	4.80	4.08
-4	0	1	9.72	9.62	-2	0	-1	10.25	9.87	-1	1	-3	9.65	9.13	0	2	-8	3.03	2.72
-4	0	3	7.23	6.92	-2	0	0	19.58	19.03	-1	1	-2	1.70	1.40	0	2	-7	4.08	4.01
-4	1	-5	3.43	3.68	-2	0	1	17.57	19.53	-1	1	0	13.37	12.49	0	2	-6	4.30	4.04
-4	1	-4	4.14	4.15	-2	0	2	9.66	10.05	-1	1	2	15.57	16.97	0	2	-4	1.92	1.69
-4	1	-3	7.82	7.84	-2	0	3	12.45	12.99	-1	1	3	7.95	8.99	0	2	-3	7.71	7.81
-4	1	-2	2.98	2.82	-2	0	7	3.25	3.08	-1	1	4	5.64	6.29	0	2	-2	21.53	20.57
-4	1	-1	7.70	7.79	-2	0	9	5.33	2.99	-1	1	5	1.51	1.27	0	2	-1	6.27	5.95
-4	1	3	3.58	3.12	-2	1	-6	6.56	6.53	-1	1	6	2.70	2.62	0	3	-7	4.27	4.00
-4	1	5	4.55	3.95	-2	1	-4	13.94	14.00	-1	1	8	4.61	4.63	0	3	-6	5.46	5.48
-4	1	7	2.50	2.52	-2	1	-3	6.83	6.81	-1	2	-6	3.81	3.84	0	3	-5	7.18	7.36
-4	2	-5	3.20	3.73	-2	1	-2	14.65	14.40	-1	2	-5	11.62	11.69	0	3	-4	12.06	13.33
-4	2	-1	5.68	5.70	-2	1	-1	10.79	10.57	-1	2	-4	2.18	2.14	0	3	-3	4.50	4.46
-4	2	1	8.98	8.96	-2	1	0	2.69	2.72	-1	2	-3	19.76	19.14	0	3	-2	15.51	14.97
-4	2	2	1.85	1.56	-2	1	2	6.53	6.49	-1	2	-2	5.65	5.33	0	3	-1	3.03	3.63
-4	2	3	6.75	6.45	-2	1	3	9.79	10.30	-1	2	-1	12.94	11.95	0	4	-6	3.50	3.30
-4	3	-3	6.06	6.97	-2	1	4	4.27	4.24	-1	2	0	6.86	6.41	0	4	-5	5.55	5.44
-4	3	-1	6.54	6.80	-2	1	5	10.09	10.47	-1	2	1	7.37	7.39	0	4	-2	13.99	13.19
-4	3	3	2.76	2.73	-2	1	7	5.34	5.19	-1	2	2	4.62	4.93	0	4	-1	3.98	3.83
-4	3	4	2.01	2.20	-2	1	6	5.91	5.95	-1	2	3	11.95	13.15	0	4	7	3.66	3.54
-4	3	5	4.09	3.52	-2	2	-2	10.94	10.79	-1	2	4	10.10	11.45	0	5	-7	3.82	3.73
-4	4	-1	4.55	4.72	-2	2	-1	8.36	8.42	-1	2	5	5.96	6.45	0	5	-6	4.52	4.26
-4	4	1	7.13	7.37	-2	2	0	16.20	16.22	-1	2	6	8.04	8.11	0	5	-5	5.82	5.51
-4	4	3	5.44	5.35	-2	2	1	15.95	16.62	-1	2	8	3.01	2.66	0	5	-4	9.04	9.49
-4	5	-1	5.15	5.45	-2	2	2	8.44	8.61	-1	3	-7	5.34	5.12	0	5	-3	3.28	3.00
-3	0	-5	7.33	7.10	-2	2	3	10.69	11.33	-1	3	-5	3.53	3.47	0	5	-2	9.96	9.50
-3	0	-4	6.00	5.92	-2	2	7	3.13	2.90	-1	3	-4	2.53	2.67	0	5	-1	2.41	2.37
-3	0	-3	9.34	9.35	-2	3	-6	5.64	5.80	-1	3	-3	7.44	6.99	0	6	-6	3.09	2.92
-3	0	-2	10.47	10.45	-2	3	-4	11.29	11.77	-1	3	0	8.68	8.28	0	6	-3	3.68	3.64
-3	0	-1	4.87	4.95	-2	3	-3	5.33	5.52	-1	3	1	20.31	19.85	0	6	-2	9.18	8.51
-3	0	0	6.76	6.76	-2	3	-2	10.97	11.22	-1	3	2	11.93	12.28	0	6	-1	2.64	2.40
-3	0	2	3.36	3.43	-2	3	-1	7.84	8.16	-1	3	3	6.18	6.58	0	7	-4	7.09	7.06
-3	0	4	7.60	8.14	-2	3	2	4.94	5.07	-1	3	4	4.63	4.97	0	7	-2	6.61	6.38
-3	0	6	6.33	5.86	-2	3	4	7.71	8.06	-1	3	0	4.40	3.98	1	2	7	3.53	3.34
-3	1	-7	5.88	5.86	-2	3	3	3.70	3.45	-1	4	-7	2.78	2.79	1	3	-6	2.24	2.26
-3	1	-5	4.13	3.86	-2	3	5	8.93	8.84	-1	4	-5	8.95	9.27	1	3	8	3.40	3.31
-3	1	-2	4.10	4.90	-2	3	7	5.12	4.61	-1	4	-4	2.04	1.61	1	4	6	3.18	3.19
-3	1	0	7.09	7.05	-2	4	-6	4.98	5.02	-1	4	-3	13.45	13.63	1	7	-4	2.69	2.82
-3	1	1	12.86	12.85	-2	4	-2	7.57	7.93	-1	4	-2	3.61	3.72	2	3	0	1.92	1.86
-3	1	1	5.26	4.86	-2	4	-1	5.82	5.91	-1	4	-1	8.06	7.62	2	7	3	2.56	3.17
-3	1	2	13.31	13.39	-2	4	0	11.22	11.22	-1	4	0	4.65	4.49	3	1	3	2.35	2.12
-3	1	4	5.64	5.86	-2	4	1	11.14	11.50	-1	4	1	4.96	4.90	4	0	-4	2.10	1.59
-3	1	8	2.38	1.81	-2	4	2	5.98	6.09	-1	4	2	3.11	3.07	4	0	5	3.88	3.51
-3	2	-5	6.56	6.71	-2	4	3	8.24	8.35	-1	4	3	8.88	9.12	4	1	-6	3.56	2.85
-3	2	-4	5.46	5.52	-2	4	7	2.87	2.45	-1	4	4	8.24	8.40	4	1	-4	2.68	2.51
-3	2	-3	8.47	8.58	-2	5	-6	4.61	5.08	-1	4	5	5.05	5.04	4	1	-1	2.50	2.19
-3	2	-2	9.12	9.35	-2	5	-4	8.65	9.05	-1	4	6	7.04	6.61	4	2	-4	2.58	1.50
-3	2	-1	4.46	4.45	-2	5	-3	3.05	4.05	-1	5	-3	4.97	4.84	4	3	-6	2.85	2.74
-3	2	0	5.87	6.03	-2	5	-2	7.86	8.00	-1	5	0	5.42	5.14	4	3	2	2.63	2.47
-3	2	2	2.68	3.06	-2	5	-1	5.39	5.59	-1	5	1	12.76	12.43	4	3	4	3.88	3.74
-3	2	4	7.44	7.45	-2	5	2	3.45	3.46	-1	5	2	7.88	7.92	5	0	-5	3.56	3.04
-3	2	6	5.80	5.50	-2	5	3	5.80	5.79	-1	5	3	4.66	4.48	5	1	-1	3.05	2.71
-3	3	-5	3.43	3.41	-2	5	4	2.86	2.54	-1	5	4	3.52	3.54	5	3	-3	3.39	2.79
-3	3	-2	3.20	3.30	-2	5	5	7.26	6.81	-1	6	-3	7.09	6.93					
-3	3	-1	5.50	5.80	-2	6	-2	5.44	5.61	-1	6	-3	9.53	9.44					
-3	3	0	9.95	10.49	-2	6	-1	4.18	4.08	-1	6	-1	5.15	4.92					
-3	3	1	3.93	3.96	-2	6	0	7.70	7.65	-1	6	0	2.82	2.82					
-3	3	2	10.36	11.01	-2	6	1	7.78	7.85	-1	6	1	3.01	3.12					
-3	3	4	4.91	4.99	-2	6	2	4.26	4.21	-1	6	3	6.33	6.21					
-3	4	-5	5.31	5.71	-2	6	3	6.02	5.93	-1	6	4	6.24	5.99					
-3	4	-4	4.31	4.57	-2	7	-2	5.49	5.89	-1	6	5	3.99	3.71					
-3	4	-3	6.50	6.99	-2	7	-1	3.70	3.90	-1	6	6	5.69	5.63					
-3	4	-2	6.98	7.56	-2	7	3	4.27	4.35	-1	7	-3	3.71	3.37					
-3	4	-1	3.33	3.49	-1	0	-7	3.72	3.55	-1	7	-1	8.87	8.71					
-3	4	0	4.31	4.62	-1	0	-6	4.10	4.12	-1	7	0	3.65	3.38					
-3	4	2	2.38	2.39	-1	0	-5	12.63	12.70	-1	7	2	5.42	5.34					
-3	4	4	6.28	6.01	-1	0	-4	2.33	2.40	-1	7	3	3.32	3.03					
-3	4	6	5.22	4.63	-1	0	-3	22.00	22.18	0	0	-9	4.50	4.35					
-3	5	-1	4.09	4.36	-1	0	-2	6.56	6.10	0	0	-8	3.31	2.87					
-3	5	0	7.51	7.77	-1	0	-1	16.08	15.07	0	0	-7	4.31	4.29					

的に求めることは可能である。一方、後述するようにマルテンサイト相と母相の格子定数などから、これらマルテンサイト変態に特有のパラメーターを予測する結晶学的理論に現象論と呼ばれる

理論があり^{6),7)}、多くの合金系に適用されて成功を収めている。しかしTi-Ni合金に関しては、一部現象論の計算は行なわれたが、これと比較すべき実験データがなく、マルテンサイト変態の機構

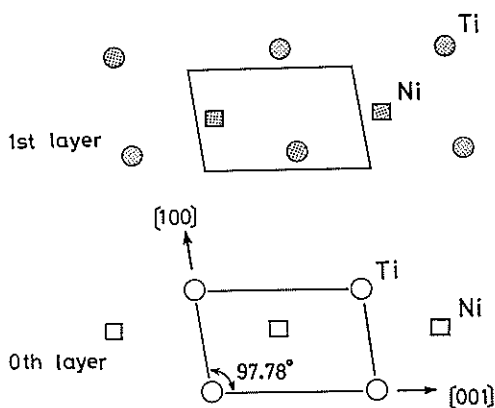


図 1 Ti-Ni 合金のマルテンサイトの原子配列を $(010)_M$ に投影した図。

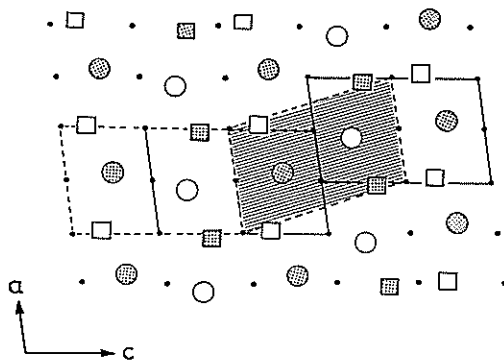


図 2 Ti-Ni 合金のマルテンサイト相において、 $(001)_M$ 面上のすべり $a/2[100]_M$ が一層の双晶を作り出すことを示す図。

は明らかにされていない。それはこの合金の単結晶が従来得られなかったためである。幸い筆者らは歪焼鈍法を用い、サイズが $50 \times 10 \times 1.5$ (mm³) 程度の単結晶を作ること成功したので、これらの単結晶を用い、応力誘起変態の手法で一部マルテンサイト変態させ、理論と実験との詳しい比較を行なった。晶癖面は X 線ラウエ法と二面解析で決定し、結晶方位関係は線径 100 μ m のマイクロ・ラウエ法で決定した。またせん断変形の方法および大きさは scratch displacement 法³⁾ で決定した。

まず、Wechsler らによって発展させられた現象論の概要を述べておく。これまでの実験でマル

テンサイト変形に伴う変形は線型であることがわかっている、それは演算子としての行列で記述することができる。すなわち、この理論によれば、マルテンサイト変態全体を記述する行列 P_1 (shape strain と呼ばれる) は次の三つの行列の積で表される。

$$P_1 = RP_2B$$

ここに B は母相の構造からマルテンサイトの構造を作るのに必要な行列で格子変形と呼ばれる。 P_2 はマルテンサイトの構造を変えない第 2 の変形を表す行列で、格子不変変形と呼ばれるが、具体的には双晶変形またはすべり変形を表す行列である。 R は回転行列である。これら三つの行列の中、 R は未知の行列で P_2 はシアの量 (双晶の場合には双晶の幅の比) を未知数として含む。この式を、変態の際不変面が存在するという境界条件で解くと、①母相とマルテンサイトの格子定数、②母相とマルテンサイトの格子対応、③格子不変変形を与えるだけで、マルテンサイト変態に特有の晶癖面、結晶方位関係および shape strain の方向と大きさのすべてが求められるというのが現象論である。

本研究では母相およびマルテンサイトの格子定数として、筆者らが以前決定した、 $a_0 = 3.015 \text{ \AA}$, $a = 2.889 \text{ \AA}$, $b = 4.120 \text{ \AA}$, $c = 4.622 \text{ \AA}$, $\beta = 96.8^\circ$ を用いた³⁾。前節で述べたマルテンサイト相の構造からわかるように、母相とマルテンサイト相の格子対応は表 3 に示したように 12 通り考えられ

表 3 母相 (p) とマルテンサイト相 (m) の格子対応。

variants	$[100]_m$	$[010]_m$	$[001]_m$
1	$[100]_p$	$[011]_p$	$[0\bar{1}1]_p$
1'	$[\bar{1}00]_p$	$[0\bar{1}\bar{1}]_p$	$[01\bar{1}]_p$
2	$[100]_p$	$[0\bar{1}1]_p$	$[0\bar{1}\bar{1}]_p$
2'	$[\bar{1}00]_p$	$[01\bar{1}]_p$	$[0\bar{1}1]_p$
3	$[010]_p$	$[101]_p$	$[10\bar{1}]_p$
3'	$[0\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$	$[10\bar{1}]_p$
4	$[010]_p$	$[10\bar{1}]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$
4'	$[0\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}01]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$
5	$[001]_p$	$[110]_p$	$[\bar{1}10]_p$
5'	$[00\bar{1}]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}10]_p$
6	$[001]_p$	$[\bar{1}10]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$
6'	$[00\bar{1}]_p$	$[1\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$

表 4 Ti-Ni マルテンサイトにおける双晶要素.

Twin	K_1	η_1	K_2	η_2	s
$\{1\ 1\ 1\}$ type 1	$(\bar{1}\ \bar{1}\ 1)$	$[0.540431\ 0.459571\ 1]$	$(0.246945\ 0.506110\ 1)$	$[\bar{2}\ \bar{1}\ 1]$	0.309608
	$(\bar{1}\ 1\ 1)$	$[0.540431\ \bar{0}.459571\ 1]$	$(0.246945\ \bar{0}.506110\ 1)$	$[\bar{2}\ 1\ 1]$	
	$(1\ 1\ 1)$	$[\bar{1}.511720\ 0.511715\ 1]$	$(\bar{0}.668748\ 0.337496\ 1)$	$[2\ 1\ 1]$	0.142223
	$(1\ \bar{1}\ 1)$	$[\bar{1}.511720\ \bar{0}.511715\ 1]$	$(\bar{0}.668748\ \bar{0}.337496\ 1)$	$[2\ \bar{1}\ 1]$	
$\langle 011 \rangle$ type 2	$(0.720532\ 1\ \bar{1})$	$[0\ 1\ 1]$	$(0\ 1\ 1)$	$[1.572710\ 1\ 1]$	0.280404
	$(\bar{0}.720532\ 1\ 1)$	$[0\ 1\ \bar{1}]$	$(0\ 1\ \bar{1})$	$[\bar{1}.572710\ 1\ 1]$	
Compound	$(0\ 0\ 1)$	$[1\ 0\ 0]$	$(1\ 0\ 0)$	$[0\ 0\ 1]$	0.238481

る。マルテンサイト中の格子変形としては、これまでの電子顕微鏡による研究から表 4 に示したように、三つの双晶変形モードがあることがわかっている⁹⁾。ここで興味深いのは、マルテンサイトが単斜晶であるため、 $\{111\}$ 双晶モードの中、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 双晶と (111) 双晶は等価でないことが今回の計算で明らかになった点である。今回表 4 のすべての格子不変変形に対し現象論の計算を行なった結果、 (111) 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ および (001) 双晶に対しては現象論の解が存在しないことが明らかになった。なお、 (001) 双晶に対し現象論の解が存在しないことは Knowles⁹⁾ も確認している。したがってこれらの格子不変変形は以下の検討からはずす。一般に表 3 の中の一つの格子対応と表 4 の中の一つの格子不変変形に対して 2 種類の解が出てくるので、それらを (+) の解と (-) の解と呼んで区別することとする。表 3 には 12 通りの等価な

格子対応があるので、全体では 24 通りの等価な解が存在することになる。

図 3 は、この実験で用いた単結晶試料の方位を標準ステレオ三角形で示したものである。ほぼあらゆる方位を網羅しているのがわかる。図 4 は、今回測定された晶癖面を、他の研究者による測定結果とともに、現象論の結果と対比させて示したものである。このうち、Mohamed¹⁰⁾ による $\{515\}_B$ という報告は多結晶試料に基づいたもので、今回の実験結果とも、現象論の結果とも合わず、おそらく誤りと思われる。この図からは、今回の測定結果は $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ 双晶の (+) の解、または

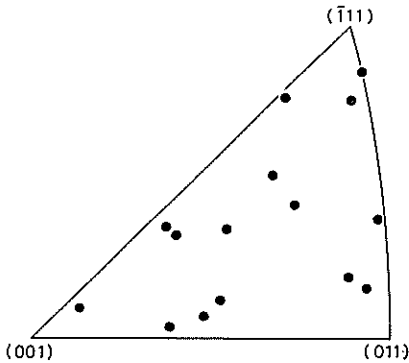


図 3 本研究で用いられた Ti-Ni 合金単結晶の試料方位.

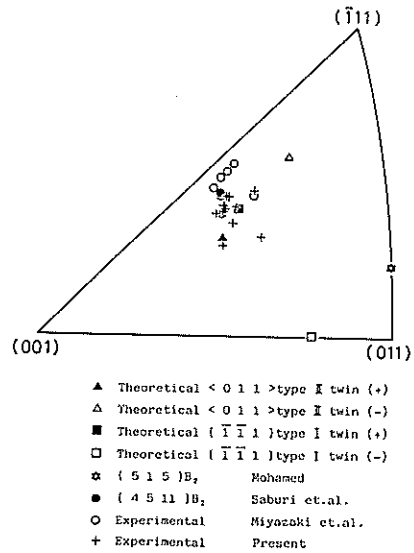


図 4 Ti-Ni 合金のマルテンサイト変態における晶癖面の理論値と実測値.

$\langle 011 \rangle$ 双晶の (+) の解と一致しているように見えるが、後述するように、前者は結晶方位関係および shape strain の測定結果と矛盾するので棄てざるをえず、晶癖面の測定値と一致するのは $\langle 011 \rangle$ 双晶の (+) の解という結果になった。晶癖面測定値の平均値と上記理論値の差は約 4° であった。母相とマルテンサイト相の結晶方位関係の測定値は、 $\langle 011 \rangle$ 双晶を格子不変変形とする現象論の (+) の解とともに図 5 に示した。この場

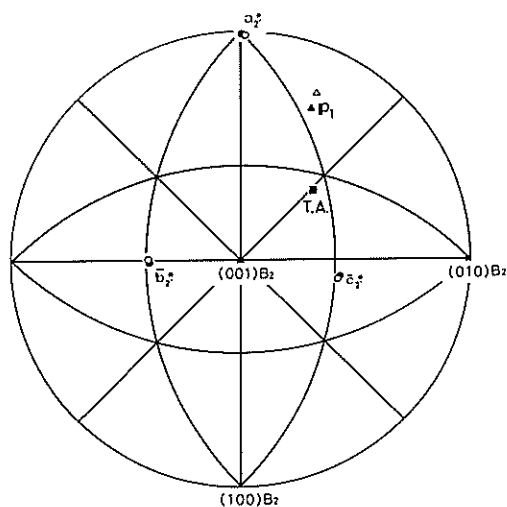


図 5 結晶方位関係および晶癖面の理論値と実測値の比較。(○)印: 結晶方位関係の理論値, (●)印: 結晶方位関係の実測値, (△)印: 晶癖面の理論値, (▲)印: 晶癖面の実測値. T.A.: 試料方位.

合、試料方位は、 $[001]$, $[011]$, $[\bar{1}11]$ 標準ステレオ三角形内に来るように指数付けた。 $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ 双晶を格子不変変形とする現象論の (+) の解との比較も行なったが、結果は全くの不一致であった。図 5 の結果は、定量的には表 5 に示してあるが、理論値と実験値は consistent といいてよい。scratch displacement 法による shape strain の方向および大きさも図 6 および表 6 に示してあ

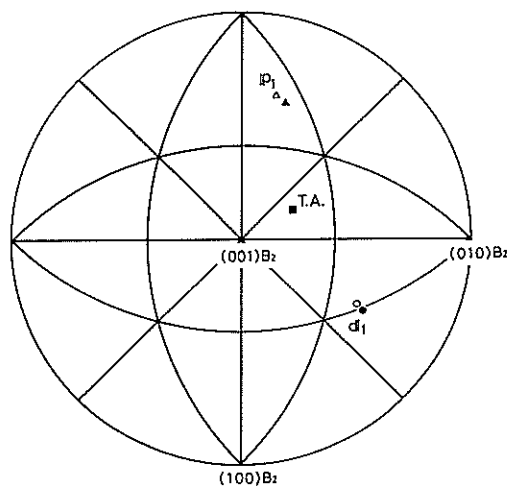


図 6 shape strain の方向と晶癖面の理論値と実測値の比較。(○)印: shape strain の方向の理論値, (●)印: shape strain の方向の実測値, (△)印: 晶癖面の理論値, (▲)印: 晶癖面の実測値. T.A.: 試料方位.

表 5 Ti-Ni 合金において応力誘起したマルテンサイトの結晶方位関係の理論値と実測値の比較.

	Experimental	Theoretical	Deviation
a*	(-0.99992, 0.00872, 0.00872)	(-0.99971, 0.02134, 0.01109)	0.76°
b*	(-0.02258, 0.68520, -0.72800)	(0.00683, 0.69404, -0.71990)	1.83°
c*	(-0.12489, -0.72880, -0.67323)	(-0.14128, -0.71203, -0.68779)	1.56°

表 6 Ti-Ni 合金において応力誘起したマルテンサイトの晶癖面と shape strain の方向および大きさの理論値と実験値の比較.

	Experimental	Theoretical	Deviation
Habit plane (P_1)	(-0.8602, 0.2768, 0.4284)	(-0.88888, 0.21522, 0.40443)	4.1°
Direction of shape strain (d_1)	[0.4580, 0.7706, 0.4432]	[0.43448, 0.75743, 0.48737]	3.0°
Magnitude of shape strain (m_1)	0.140	0.13078	6.6%

るが、これも consistent な結果といってよい。

以上 Ti-49.8 at % Ni 合金単結晶を用いて、その応力誘起変態の際の晶癖面、結晶方位関係および shape strain の方向並びに大きき等すべての結晶学的パラメーターを始めて測定し、現象論による計算結果と比較した結果、 $\langle 011 \rangle$ 双晶を格子不変変形とする解と一致し、この合金のマルテンサイト変態も現象論でよく説明できることが明らかになった。ただこの合金における理論と実験との一致は、Au-Cd 合金や最近報告された Cu-Al-Ni 合金における一致程にはなっておらず、その原因としては格子不変変形として $\langle 011 \rangle$ 双晶変形他第2の格子不変変形としてすべり変形も寄与している可能性を示唆しているように思われる。

単結晶材料においては応力誘起変態によって得られる伸びに大きな方位依存性がある。この伸びは先きに述べた格子変形行列 B から計算するこ

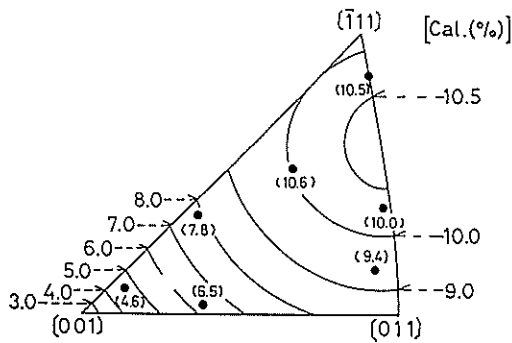


図7 応力誘起変態によって生ずる伸びの方位依存性。等高線：理論値，カッコ内の数字は実測値。

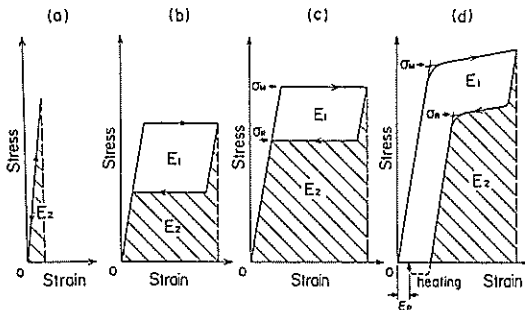


図8 超弾性特性の評価を説明するための超弾性ループの模式図。

とができ¹¹⁾、一方実験的には各方位の試料の引張試験により決定できる。図7に両者の比較を示した。等高線が計算結果であり、カッコ内の数字で示したのが実測値である。両者に非常に良い一致があり、特に興味深いのは、 $[111]$ 方向では 10.5% も伸びるのに、 $[001]$ 方向では 3.0% しか伸びないという結果である。超弾性は応力誘起変態によって生ずるから、この図は超弾性伸びの方位依存性を示しているといってもよい。

3. 加工および熱処理による超弾性特性の改善

超弾性は図8 (b) および (c) の応力-ひずみ曲線で表されるように、応力負荷時の応力誘起マルテンサイト変態と除荷時の逆変態によって生ずる現象である。単位体積中に蓄えうるエネルギー密度は図中の E_2 で表され、貯蔵効率は $\eta = E_2 / (E_1 + E_2)$ で定義できる。機械的なエネルギー貯蔵材料としては E_2 および η の高いことが必要である。熱力学的な Clausius-Clapeyron の関係によれば、変態温度に比べ試験温度を高くしていけば、(b) 図と (c) 図で示したように、マルテンサイトの誘起する応力 σ_M は温度とともに高くなる。(b) 図と (c) 図の比較からわかるように、これに伴って E_2 および η は増大する。しかしあまり温度を高くすると、(d) 図に示したようにすべりが入って完全な超弾性を示さなくなる。この考察から超弾性特性はすべりの入る臨界応力を高めることによって改善できると期待される。このため加工、組成およ

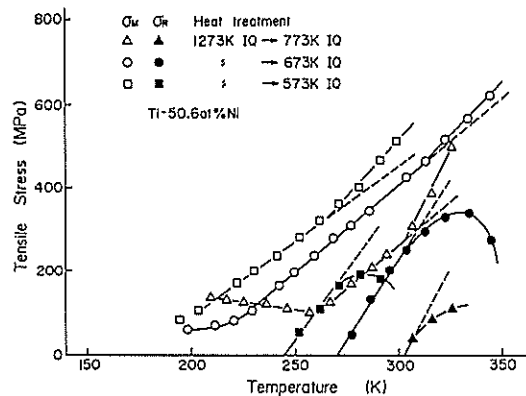


図9 マルテンサイト誘起応力 (σ_M) および逆変態終了応力 (σ_R) に対する各温度での時効処理の影響。試料は Ti-50.6 at % Ni 合金。

び熱処理の超弾性特性におよぼす影響を系統的に調べ、超弾性特性を著しく改善する方法を見いだしたので、以下それについて報告する。なお、本節以降の実験はすべて多結晶試料についての実験結果であることをお断りしておく。

まず、析出時効硬化の影響を Ti-50.6 at % 合金について調べた。あらかじめ各試料は 1273 K で溶体化処理をした後、773 K, 673 K ならびに 573 K で時効処理をした。次に各試料を変態温度を含む広い温度範囲で引張試験し、各応力-ひずみ曲線から図 8 の σ_M と σ_R で定義した値を試験

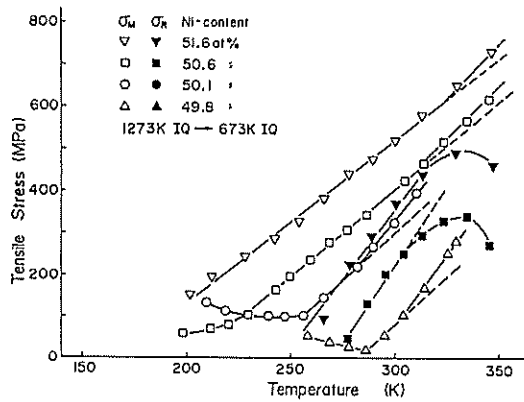


図 10 マルテンサイト誘起応力 (σ_M) および逆変態終了応力 (σ_R) に対する Ni 濃度の影響。試料はいずれも 1273 K で溶体化処理後、673 K で時効処理をしてある。

温度に対してプロットしたのが図 9 である。この図で σ_M および σ_R の値が、ある応力以上では Clausius-Clapeyron の直線関係からズレているが、これはこれ以上の応力ではすべりが入ることを意味する。この図には示していないが溶体化処理材ではほとんど超弾性を示さないのに、この図に示した 673 K 時効材ではほぼ 450 MPa まできれいな超弾性が得られ、溶体化処理後の時効が超弾性特性の改善に著しい効果のあることがわかる。また、この図より時効温度は 673 K が最適であることもわかる。

次に時効温度を最適の 673 K に設定して、Ni

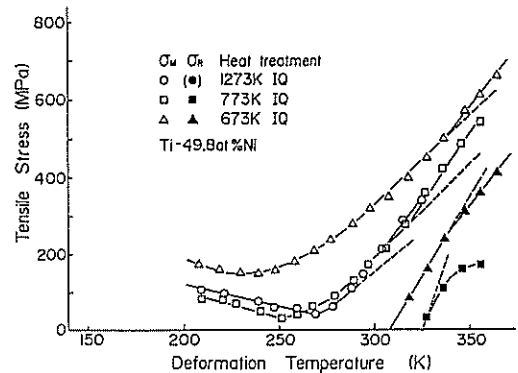


図 11 マルテンサイト誘起応力 (σ_M) および逆変態終了応力 (σ_R) に対する冷間加工後の焼鈍の影響。試料は Ti-49.8 at % Ni 合金。

表 7 各種の加工熱処理を施した Ti-Ni 合金の超弾性特性。

	Ni-content (at %)	Heat treatment	σ_s (MPa)	$E_{2,max}$ (MJ/M ²)	η_{max}
(1)	50.6	1273 K IQ*	110	8.9	0.18
	"	1273 K IQ→773 K IQ	320	15.1	0.40
	"	1273 K IQ→673 K IQ	470	33.3	0.68
	"	1273 K IQ→573 K IQ	320	20.5	0.50
(2)	49.8	1273 K IQ→673 K IQ	<100	3.8	0.21
	50.1	"	230	6.7	0.27
	50.6	"	470	33.3	0.68
	51.6	"	650	37.7	0.78
(3)	49.8	1273 K IQ	<100	6.8	0.18
	"	773 K IQ	280	15.7	0.48
	"	673 K IQ	500	31.5	0.70
	"	1273 K IQ→673 K IQ	<100	3.8	0.21
(4)	50.6	673 K IQ	620	42.2	0.81

* IQ: Ice Quenched

濃度の超弾性特性に及ぼす影響を調べたのが図10である。この図で Ti-50.1 at % Ni 合金と 49.8 at % Ni 合金に対しては σ_R の値が示されていないのは、これらの合金では時効処理をしても超弾性が現れないことを意味している。この図よ

り Ni 濃度の高いほど超弾性特性の優れていること、ならびに Ni 濃度が 50.1 at % Ni 濃度以下では時効処理をしても超弾性の得られないことがわかる。この原因としてはおそらく、Ni 濃度が高いほど析出物の量が多く、すべりの抵抗は大き

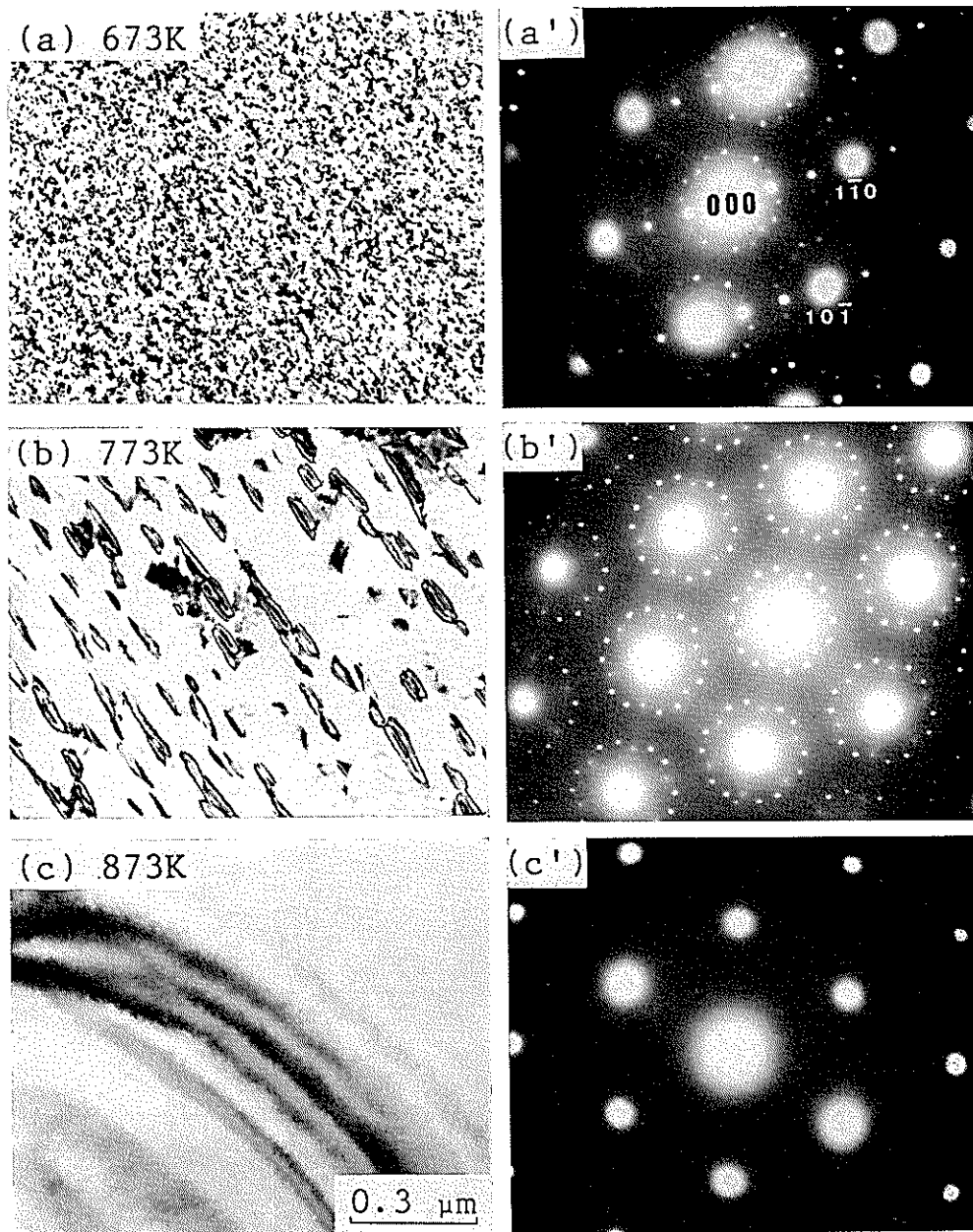


図 12 Ti-50.6 at % Ni 合金を 1273 K で溶体化処理後、(a) 673 K、(b) 773 K および (c) 873 K で 1 時間時効処理を行なった時の電子顕微鏡像および電子回折図形。

くなるが、Ni 濃度の低い組成では析出物が生じないためと考えられるが、この点については次節で検討する。なお、Ni 濃度が 51 at % 以上になると材料がもろくなるため実用的には Ni 濃度 51.0 at % までが対象となる。

次に時効処理でも超弾性の得られなかった低 Ni 濃度でも超弾性を得べく加工組織を利用することを考えた。すなわち、溶体化処理をしない

で、冷間加工後直ちに各温度で焼鈍処理をした後、各温度で引張試験をした結果が図 11 である。この図より、冷間加工後 673 K で焼鈍すればきれいな超弾性の得られることがわかった。この処理により、加工性の良い低 Ni 濃度合金でも超弾性が得られた意義は極めて大きい。

以上の結果を、すべりの臨界応力 σ_s 、エネルギー密度 $E_{2\max}$ 、およびエネルギー貯蔵効率 η_{\max}

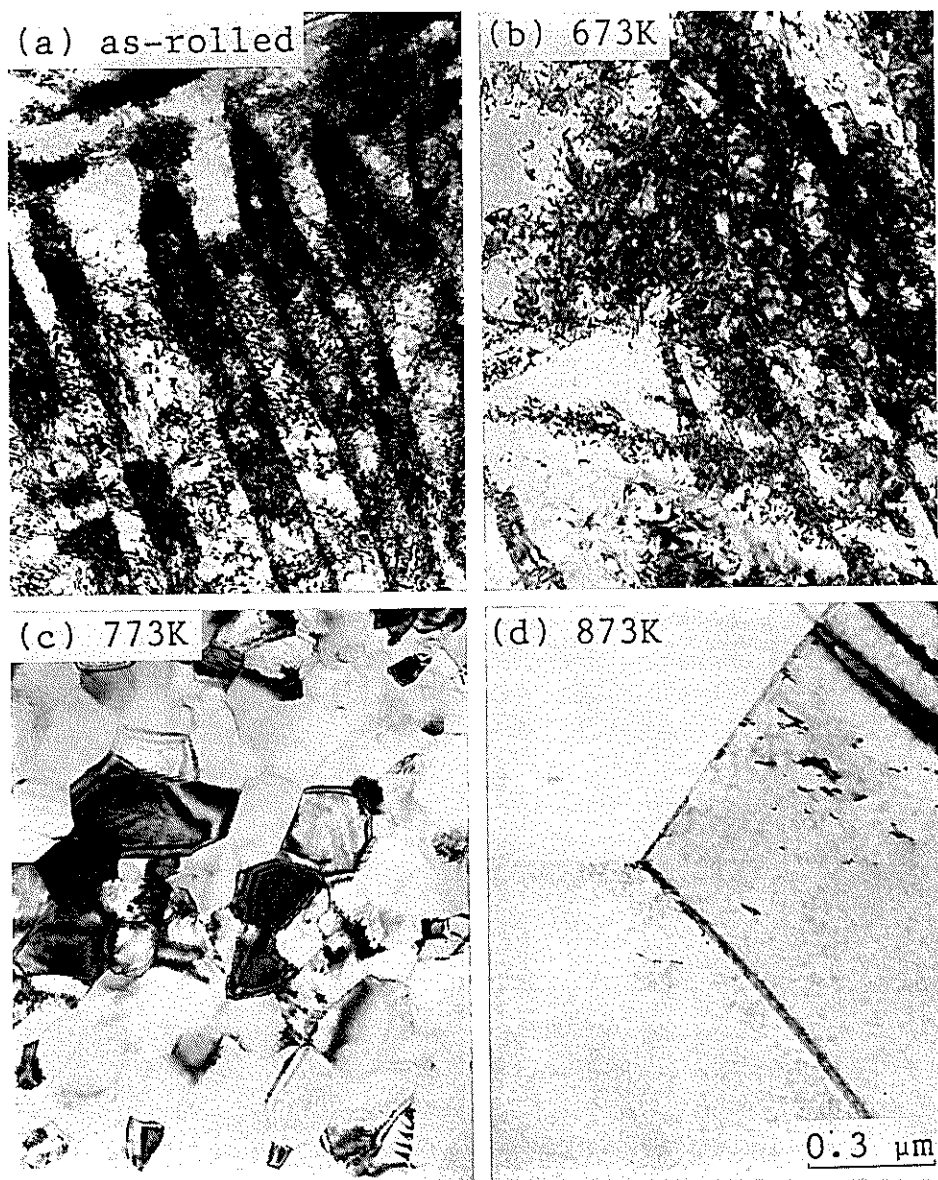


図 13

について定量的に示したのが表7で、この表から上に述べたことを直接確認できよう。この表で特に興味深いのは(4)の場合で、ここではTi-50.6 at % Ni 合金に対し、時効硬化と加工組織の利用を複合利用しているが、この結果42.2 MJ/M³ というエネルギー密度が得られている。この値は鋼

のバネ材のエネルギー密度の約40倍である。エネルギー貯蔵効率も81%とたいへん高い。

以上の研究により、エネルギー貯蔵材料としてのTi-Ni合金の超弾性特性を著しく改善する処方箋を見いだすことができた。

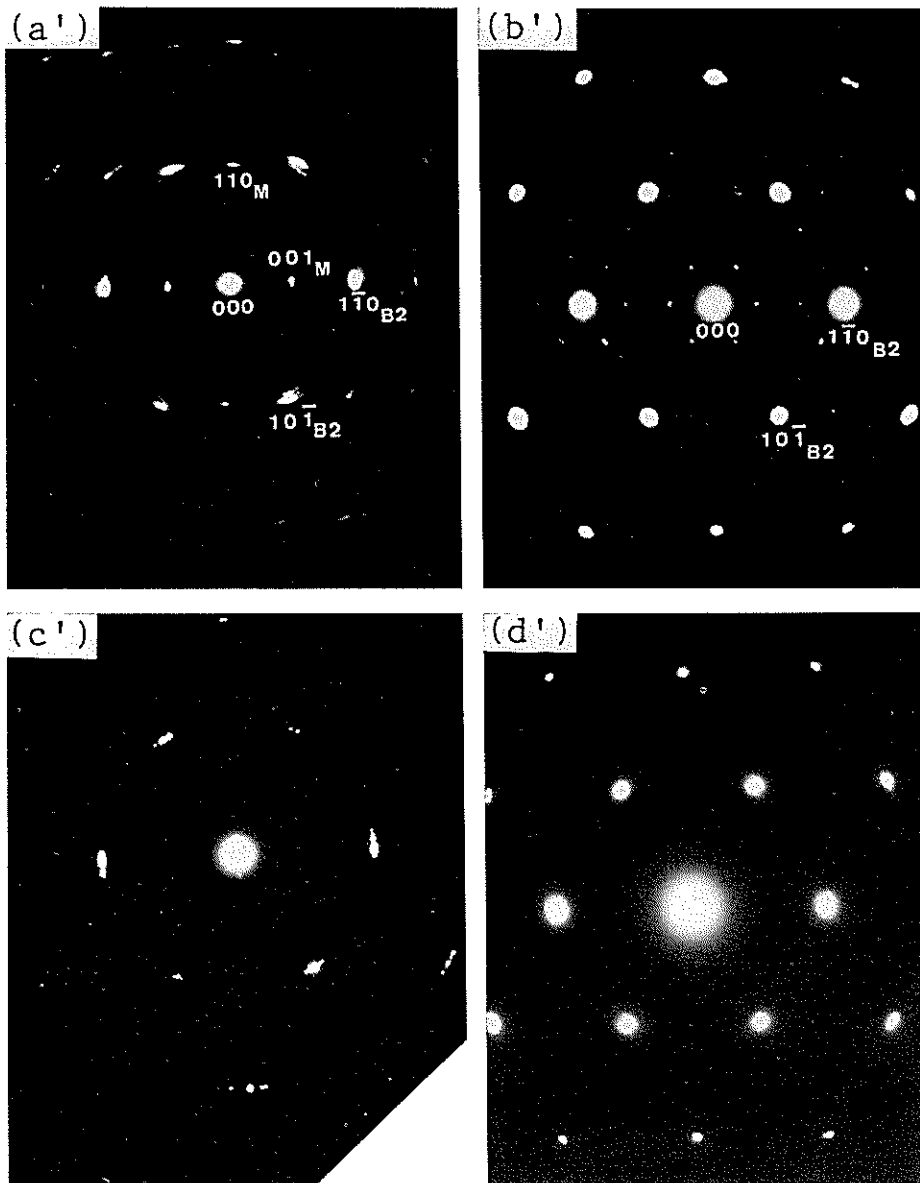


図13 Ti-49.8 at % Ni 合金を冷間加工後、溶体化処理をせずに各温度で焼鈍した時の電子顕微鏡像および電子回折図形。(a) (a') 冷間加工のまま、(b) (b') 673 K で焼鈍、(c) (c') 773 K で焼鈍、(d) (d') 873 K で焼鈍。

4. 加工および熱処理による超弾性特性改善の原因の微視的解明

加工および熱処理によって超弾性特性が著しく改善されることを前節で述べた。その原因を明らかにするために、各処理を施した試料の電子顕微鏡観察を行なった。以下にそれらの観察の典型例を示して、超弾性特性改善の原因を明らかにする。

図 12 には、Ti-50.6 at % Ni 合金を溶体化処理後 673 K、773 K および 873 K で 1 時間時効処理したときの電子顕微鏡写真を示したものである。(c) の 873 K 時効材では析出物は現れていないが、(a) および (b) の 673 K および 773 K 時効材には析出物の現れているのが電顕像および回折図形のいずれにおいても認めることができる。(a) と (b) の違いは析出物の分布の仕方にある。(b) では析出物は大きく、析出物間の距離は大きいのに反し、(a) では析出物は細かく密に分布している。転位論に基づく時効析出硬化の理論によると、析出物の間隔が狭いほど転位の運動に対し強い抵抗となることが知られているが、図 12 (a) は、673 K 1 時間の時効が最も細かく密な析出物を生じ、その結果すべりの臨界応力を高め、それがひいては超弾性特性の改善に大きく寄与していることを示している。

図 13 は、時効硬化を示さない Ti-49.8 at % Ni 合金を、冷間加工後直ちに各温度で等時間焼鈍したときの電子顕微鏡写真と回折図形を示したものである。(a) の冷間加工材には高密度の転位が存在しており、(a) からわかるようにマルテンサイト相も一部存在している。高密度の転位が存在しているために大きなひずみを伴っていることは (a') の回折斑点の形状からわかり、このためこの試料を冷却あるいは応力負荷をしてもマルテンサイト変態しない。しかし、この試料を 673 K で 1 時間焼鈍すると、(b') の回折斑点の形からわかるようにひずみは開放されるが、高密度の転位が残っていることは (b) で観察される。しかし、この試料を 773 K 以上に加熱すると再結晶が起こり、転位が焼滅してしまうことは (c) (c') および (d) (d') からわかる。すなわち、この試料を 673 K で時

効したとき優れた超弾性が現れる原因は、再配列した高密度の転位によりすべりの臨界応力が高められるためであることが明らかになった。

以上により、Ni 濃度が 50.5 at % 以上の合金での時効による超弾性特性の改善は、時効析出硬

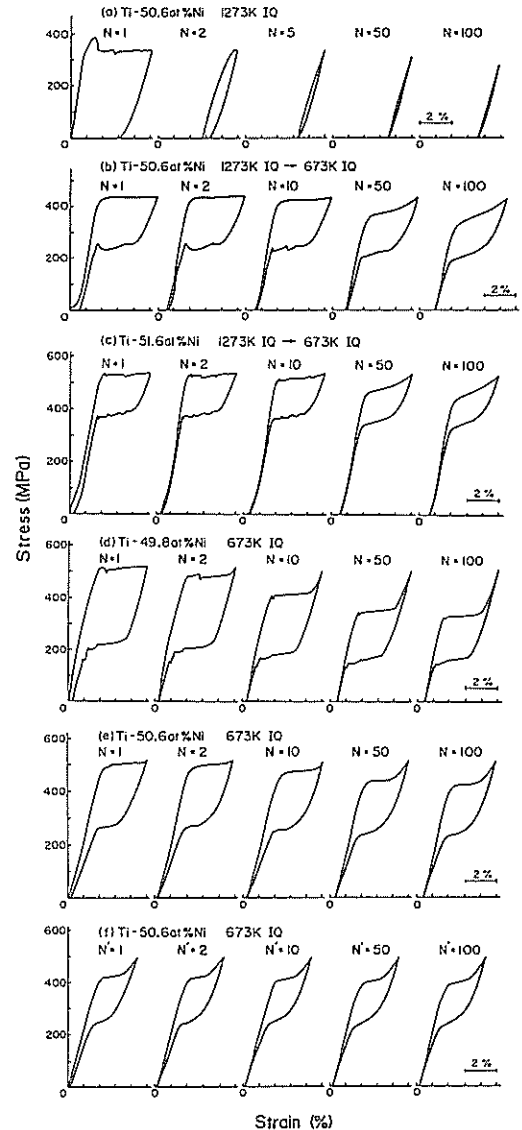


図 14 繰返し変形に対する超弾性特性の安定性。(a) 溶体化処理材, (b), (c) 時効処理材, (d) 加工組織を利用, (e) 時効と加工組織の複合効果を利用した試料, および (f) トレーニング後の複合効果を利用した試料の応力-ひずみ曲線の変化。

化によるすべりの臨界応力の上昇に基づくものであり、低 Ni 濃度合金における冷間加工後の焼鈍による超弾性特性の改善は、再配列した高密度の転位によるすべりの臨界応力の上昇にあることが明らかになった。これらの結果は超弾性特性の改善に重要な指針を与えるものである。

5. 超弾性特性に及ぼす繰返し変形の影響の研究

超弾性材料をエネルギー貯蔵材料として利用する場合には、繰返し変形に対する超弾性特性の安定性および疲労寿命が問題になる。図 14 は、先に述べた各種加工熱処理を施した試料の繰返し変形に対する影響を示したものである。このうち、(a)～(e) に示した例においては、いずれにおいても超弾性ループの形はサイクルとともに多少変化しているが、(e) の場合はこの変化が最も少ない。(e) は Ti-50.6 at % Ni 合金を、冷間加工後 673 K で時効した試料で、時効硬化と加工組織を複合利用した例であり、エネルギー密度もエネルギー貯蔵効率も最適であったケースである。超弾性ループは多少変化しているが、その変化はほとんど最初の数十回の間に起こっており、その後は飽和している。このため、このようなトレーニングを受けた後は、(f) に示したように極めて安定した超弾性を示すことが明らかになった。

図 15 は、Ti-50.8 at % Ni 合金の疲労寿命を図中に示した三つの加工熱処理を施した試料に対して測定した結果を示したものである。測定は片振りの疲労試験で、応力コントロールで行なったものである。いずれの加工熱処理の試料においても、S-N 曲線は、二つの直線で近似できることが

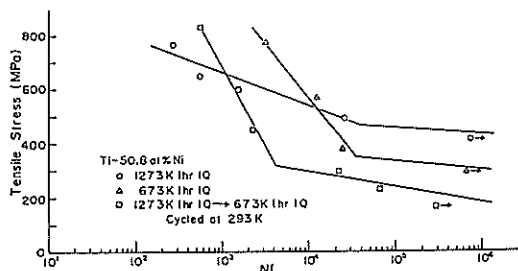


図 15 Ti-50.8 at % Ni 合金の疲労寿命に及ぼす変形温度の影響。

明らかになったが、このうち、勾配の小さい長寿命側の直線は弾性変形に対応する S-N 曲線であり、この領域の疲労寿命は 10^4 回以上と極めて高い。一方、勾配の大きな低寿命側の S-N 曲線が超弾性に対応する S-N 曲線である。この図において、時効材に比べ、時効と加工組織を複合利用した試料においては、疲労寿命が約 10 倍高くなっているのは興味深い。しかしこの試料においても疲労寿命は約 4×10^4 回で、まだ十分とはいえない。

以上の研究により、時効と加工組織を複合利用し、さらにトレーニングを行なえば、極めて安定した超弾性特性の得られることが明らかになったが、疲労寿命に関してはさらに研究を続けていく必要がある。

謝 辞

この研究は昭和 57 年から 59 年までの 3 年間にわたる日産科学振興財団の研究助成によって実現したものであります。ここに同財団および選考委員の先生方に心からお礼申し上げます。また、本研究を行なうに当たり、東京大学理学部床次正安教授、工藤康弘助手、東北大学金属材料研究所武居文彦教授、三浦恒夫技官、古河電工中研鈴木雄一博士、および杉本技術士事務所杉本和俊氏のご協力を得ました。さらに、我々の研究室の寺田満康技官、院生学生諸君、木村重夫、松本 修、今井高広、近江 豊、大塚邦彦、浅井真人、井郷康之、金原 茂、菅原博幸、高垣信元、佐藤和幸、塩田 活、菅谷康弘君らのご協力によって初めて本研究を完成させることができました。皆様のご協力に心から感謝する次第です。

研究発表

I. 学会誌等

- 1) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: Characteristics of Deformation and Transformation Pseudoelasticity in Ti-Ni Alloys, *J. de Phys.*, 43, Suppl. No. 12, C4-255 (1982).
- 2) F. Takei, T. Miura, S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka and Y. Suzuki: Stress-induced Martensitic Transformations in a Ti-Ni Single Crystal, *Scripta Met.*, 17, 987 (1983).
- 3) S. Miyazaki, S. Kimura, F. Takei, T. Miura,

- K. Otsuka and Y. Suzuki: Shape Memory Effect and Pseudoelasticity in a Ti-Ni Single Crystal, *Scripta Met.*, 17, 1057 (1983).
- 4) S. Miyazaki, S. Kimura and Y. Suzuki: The Habit Plane and Transformation Strains Associated with the Martensitic Transformations in Ti-Ni Single Crystals, *Scripta Met.*, 18, 883 (1984).
 - 5) Y. Kudo, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka: Crystal Structure of the Martensite in Ti-49.2 at % Ni Alloy Analyzed by the Single Crystal X-ray Diffraction Method, *Acta Met.* 33, 2049 (1985).
 - 6) O. Matsumoto, S. Miyazaki and K. Otsuka: Crystallographic study of Martensitic Transformation in Ti-Ni Single Crystals, submitted to Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations, Nara, (1986).
 - 7) O. Matsumoto, S. Miyazaki and K. Otsuka: Crystallography of Martensitic Transformations in Ti-Ni Single Crystals, to be submitted to Acta Met. (1986).
 - 8) K. Otsuka and K. Shimizu: Pseudoelasticity and Shape Memory Effect in Alloys, *International Metals Reviews* (1986) No. 3.
 - 9) 宮崎修一, 大塚和弘: 形状記憶合金開発における二, 三の材料学的問題, 日本金属学会会報, 22, 33 (1983).
 - 10) 宮崎修一, 大塚和弘: 超弾性材料によるエネルギー貯蔵, エネルギー・資源, 4, 376 (1983).
 - 11) 宮崎修一, 大塚和弘: 超弾性を利用したエネルギー貯蔵材料の開発, サンシャインジャーナル, 5, 36 (1984).
- ## II. 口頭発表
- 1) K. Otsuka and K. Shimizu: Stress-induced Transformations in Shape Memory Alloys, Int. Symp. on Shape Memory Effects in Alloys, (1983年3月8日, Atlanta).
 - 2) 武居文彦, 三浦恒夫, 宮崎修一, 木村重夫, 大塚和弘, 鈴木雄一: Ti-Ni 合金単結晶の応力誘起変態, 日本金属学会秋期大会, (1982年9月27日, 札幌)
 - 3) 宮崎修一, 木村重雄, 武居文彦, 三浦恒雄, 大塚和弘, 鈴木雄一: Ti-Ni 合金単結晶のマルテンサイト変態, 日本金属学会春期大会, (1983年4月1日, 東京).
 - 4) 宮崎修一, 浅井真人, 大塚和弘, 鈴木雄一: Ti-Ni 合金の形状記憶効果及び擬弾性に及ぼす時効の影響, 日本金属学会春期大会, (1983年4月1日, 東京).
 - 5) 宮崎修一, 井郷康之, 大塚和弘, 鈴木雄一: Ti-Ni 合金の熱サイクル及び繰り返し変形に対する材料特性の安定性と疲労強度, 日本金属学会秋期大会, (1983年10月5日, 秋田).
 - 6) 宮崎修一, 近江 豊, 浅井真人, 大塚和弘, 鈴木雄一: Ti-Ni 合金の形状記憶効果及び擬弾性に及ぼす金属学的諸因子の影響, 日本金属学会秋期大会, (1983年10月5日, 秋田).
 - 7) 大塚和弘: 形状記憶合金の材料学的諸問題, 日本金属学会秋期大会, (1983年10月5日, 秋田).
 - 8) 木村重夫, 宮崎修一, 大塚和弘, 鈴木雄一: Ti-Ni 合金単結晶における応力誘起変態の引張方位依存性, 日本金属学会秋期大会, (1983年10月6日, 秋田).
 - 9) 工藤康弘, 床次正安, 宮崎修一, 大塚和弘: Ti-Ni マルテンサイト単結晶の構造解析, 日本金属学会秋期大会, (1984年10月10日, 広島).
 - 10) 宮崎修一, 松本 修, 大塚和弘, 鈴木雄一: Ti-Ni 合金単結晶の母相およびマルテンサイト相中のすべり変形, 日本金属学会秋期大会, (1984年10月10日, 広島).
 - 11) 宮崎修一, 井郷康之, 金原 茂, 塩田 浩, 大塚和弘, 鈴木雄一, 田村裕一: Ti-Ni 合金の疲労寿命, 日本金属学会春期大会, (1985年4月2日, 東京).
 - 12) 松本 修, 宮崎修一, 大塚和弘, 田村裕一: Ti-Ni 合金単結晶のマルテンサイト変態の結晶学的研究, 日本金属学会秋期大会, (1985年10月, 新潟).
- ## 参考文献
- 1) 杉本和俊, 大塚和弘: 特許出願 (1979).
 - 2) 大塚和弘, 杉本和俊: 塑性と加工, 22, 246 (1981).
 - 3) K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimizu: *Phys. Stat. Sol. (a)*, 5, 457 (1971).
 - 4) R. F. Hehemann and G. D. Sandrock, *Scripta Met.*, 5, 801 (1971).
 - 5) G. M. Michal and R. Sinclair: *Acta Cryst.*, B37, 1803 (1981).
 - 6) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read: *Trans. AIME*, 197, 1503 (1953).
 - 7) J. S. Bowles and J. K. Mackenzie: *Acta Met.*, 2, 129 (1954).
 - 8) E. J. Efsic and C. M. Wayman: *Trans. AIME*, 239, 873 (1967).
 - 9) K. M. Knowles and D. A. Smith: *Acta Met.*, 29, 101 (1981).
 - 10) H. A. Mohamed: Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley (1976).
 - 11) T. Saburi and S. Nenno: Proc. Int. Conf. on Solid→Solid Phase Transformations, (Eds. H. I. Aaronson *et al.*), Pittsburgh (1981) 1455.
 - 12) 佐分利敏雄, 吉田昌之, 稔野宗次: 昭和 58 年度日本金属学会春期大会, (1983年4月, 東京).