NiTi 系形状記憶合金の用途開発の現状

鈴木 雄 一*

1. 実用形状記憶合金

形状記憶効果を示す合金は、Au-Cd 合金の発見以来、これまでに 10 種類以上が報告されているが、実際に工業的に使われているのは Cu-Zn-Al 合金をはじめとする β - brass 型と言われる銅系合金と、Ni-Ti を主体とする Ni-Ti 系合金の 2 種類だけである。そのほかの合金は結晶粒界で破断しやすいため単結晶でないといと使用できず、実用的でない⁽¹⁾。

実用合金のうちでは、Ni-Ti 系合金が性能的に、特に繰返し寿命の点で圧倒的にすぐれており、銅系合金で問題となる耐食性や応力腐食割れの心配がないことから、実用化が進んでいる⁽²⁾。実際に使われている Ni-Ti 系合金の大半は 2 元 Ni-Ti 合金であるが、動作温度を低温にしたい時、または、加工硬化させてその弾性特性を利用する時には鉄、またはコバルトを数%添加した 3 元合金が使われる⁽³⁾。ニッケルの一部を銅で置換した Ni-Ti-Cu 合金は、昇温時と降温時の変態温度の差、温度ヒステリシスが小さい特徴があり、さかんに研究されているが実用化には至っていない⁽⁴⁾。そのほかの元素を添加した多元 Ni-Ti 系合金の開発はこれからと言ってよい⁽⁵⁾。

一方、銅系形状記憶合金は、性能が劣るとはいえ、価格的に有利なため、繰返しの少ない用途、例えば 1 回だけの動作で良い安全装置等への応用が期待されている。また、第 3 元素を添加して結晶粒を微細化したり、粉末冶金を用いて疲れ特性を改善する研究が活発で応用開発の立場からも興味深い⁽⁶⁾が、ここでは Ni-Ti 系合金にかぎって、その用途開発の状況を中心に述べることにする⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

2. Ni-Ti 合金の形状記憶特性

形状記憶効果は、合金に一定の形状を記憶処理すると

* 古河電気工業株式会社開発本部中央研究所主任研究員

Applications of the Shape Memory NiTi Alloys ; Yuichi Suzuki (The Central Research Lab, The Furukawa Electric Co. Ltd, Tokyo)

Keywords : shape memory effect, nickel-titanium alloy, martensitic transformation, bimetal, actuator, sensor, robot
1983 年 2 月 12 日受理

合金を変形しても温度を上げるだけでもとの記憶した形状に戻ってしまう現象であるが、どのような変形でももとに戻るわけではなく、変形の仕方によってはうまく戻らないことがある。

図 1 は Ni-Ti 合金のマルテンサイト変態温度以下の温度における応力・ひずみ線図であるが⁽⁸⁾、合金に変形応力を加えると、弾性変形に次いでかなり低い応力で降伏が起こる。この降伏領域における変形は通常のすべり変形ではなく一種の双晶変形であるが、見かけ上は通常の降伏現象とかわるところはない。平坦部①の途中から応力を除くと、ひずみは弾性変形分だけ回復し、見かけの塑性ひずみが残るが、この変形ひずみは変態温度以上に加熱すると形状記憶効果によって完全にゼロに回復する。ところが変形ひずみが増して平坦部①をこえると、応力は次第に大きくなり加工硬化がはじまる。ある程度加工硬化した状態③④⑤から除荷するとやはり変形ひずみが残るが、これを変態温度以上に加熱してもひずみは完全には回復しない。つまり、不完全な形状記憶効果しか示さなくなる。変形ひずみがさらに大きくなると応力の増加は次第にゆるやかになり、最後は破断に至る。完全に加工硬化した状態⑦では形状回復量は著しく低下し、形状回復温度も高温側に大きくずれてしまう。したがって、良好な形状記憶特性を得るため、または維持するた

図 1 Ti-50.6 原子%Ni 合金の応力・ひずみ線図⁽⁸⁾。

めには変形ひずみの量が一定の値をこえないように注意する必要がある。

完全に回復可能な変形ひずみの量は、合金の種類、組成、加工履歴、熱処理等、多くの要因によって決まる。例えば熱処理、つまり形状記憶処理について見ると、冷間で伸線加工した Ni-Ti 合金線の場合、所定形状に成形した後、673~773 K (400~500°C) の温度で数分から 1 時間程度の時間加熱して形状を記憶するのが一般的であるが⁽¹⁾、回復可能なひずみ量は処理温度が高い程大きく、低い程小さくなる。ところが、繰返し寿命の方は反対に処理温度が低い程長くなる傾向がある。したがって、実際の処理はこれらの兼ね合いで決まることになる。繰返し寿命をそれ程要求されない場合には、1073 K (800°C) 以上の高温から急冷する熱処理法が使える。この方法は、合金をいったん高温から急冷した後、比較的低温 473~573 K (200~300°C) で形状を記憶させる 2 段階処理が可能なので、複雑な形を記憶させる時に便利である⁽⁹⁾。ただ、急冷時の冷却速度によって変態温度が変化するので注意がいる。前掲の応力・ひずみ線図(図 1)は 1273 K (1000°C) から水中に焼入れた Ni-Ti 合金の線材についての測定結果である。

回復可能なひずみ量は、熱処理などの製造条件だけでなく使用条件によって影響を受け、特に、繰返し回数によって大きく制限される。図 2 は Ni-Ti 合金の変形ひずみ量 (2 回復ひずみ量) 対繰返し寿命の関係を対数プロットしたものであるが⁽¹⁰⁾、ほぼ直線に乗っている。したがって、数回から数十回の繰返し動作をすれば良い場合は 10% 近い変形ひずみを回復させることができるが、ロボット用アクチュエーターのように多回数の繰返しを要求される場合にはかなり小さなひずみ量で使用しなければならない。繰返し回数が 10^8 回以上になるとほとんど弾性変形領域、ひずみ量にして約 1% 以下で使うことになるので、動作ストロークを大きくするためにコイルばねの形で使うなどの工夫が必要である。図 2 に示されたデータは負荷がゼロないし軽微な時のものであり、負荷が大きい時には変形ひずみはさらに低い値となる。このように、形状記憶合金を工業的に应用するにはひずみ量、変形および回復応力、動作温度などを考慮した疲れ特性、特に高サイクル特性に関するデータが必要

図 2 形状記憶 Ni-Ti 合金の繰返し寿命⁽¹⁰⁾。

なのであるが、まだ十分にそろっていないのが現状である。

3. 2 方向性形状記憶素子

一般に形状記憶効果と言われる現象は特に 2 方向性、または可逆性と指定しないかぎり 1 方向性 (one-way) の現象である。つまり一定の形を記憶させた合金を低温で変形した後、加熱するとともに戻るが、これを再び低温にしても加熱する前に低温で変形したときの形にはならない。

しかし、能動素子は 1 方向性より 2 方向性 (two-way) つまり繰返し動作をする方が機能的に有用であり応用範囲も広い。このため、形状記憶合金についても 2 方向性の動作特性を得るため、合金自体の特性を 2 方向性にする方法と、1 方向性の合金にばねなどを組合せて素子として 2 方向性にする方法がそれぞれ開発されている。

前者の 2 方向性形状記憶効果は、合金が高温側と低温側の形状をそれぞれ記憶していて、一定の温度以上では高温側の形状、以下では低温側の形状になる現象で、合金を強加工したり⁽¹¹⁾、拘束した状態のまま加熱するとあらわれる⁽¹²⁾。図 3 は強加工による 2 方向性形状記憶効果の一例で、室温で 16.6% 引張り加工した Ni-Ti 合金線の熱膨張変化を示している。合金は、加工後第 1 回目の加熱において通常の形状回復温度よりずっと高温側で大きな形状回復をした後、第 2 回目以降のサイクルで 2 方向性形状記憶効果を示す。2 方向性形状記憶効果は一見して便利な現象であるが、高温側と低温側の形状をそれぞれ正確に設定できないとか、低温における発生力が低いといった欠点があり、Ni-Ti 系合金ではほとんど使われなかった。ところが、最近になって、高温側低温側いずれの発生力も大きな 2 方向性 (全方向性) 形状記憶効果が発見され、まだ研究段階ではあるが実用化が期待されている⁽¹³⁾。

1 方向性の合金を使って 2 方向性特性を得る方法は、バイアス法と差動式 2 方向性素子に大別できる。これら

図 3 室温で 16.6% 引張り変形した Ni-Ti 合金の熱膨張曲線⁽¹¹⁾。

は何れも形状記憶合金が低温で軟かく(降伏応力が低い)、高温で硬い(降伏応力が高い)という性質を利用したもので、前者のバイアス法は低温における変形を外部からの力(バイアス力)によって行い、2方向性の動作を得るものである。素子の構造はいろいろあるが、例えば図4のように形状記憶合金のコイルと通常のコイルばねを互いに押し合うように配置する。低温では形状記憶合金がばねの力に負けて左側に寄っているが、温度が上がるとばねの力に打勝って右側へ動き、温度が下がると再び左側へ寄せられるわけである。バイアス法による2方向性素子は発生力を任意に設定でき、動作温度をバイアス力によって制御できるなど設計上の利点が多いため最も広く使用されている。

差動式2方向性素子は高温時と低温時の形状記憶合金の力の差をそのまま取出す方式で、例えば図4のコイルを両方とも形状記憶合金で作り、適当に圧縮変形して押込んでおく。この状態で一方のコイルを加熱すると、加熱されたコイルは強い力で再び、反対側のコイルを押し付けると同時に降伏応力の差に相当する力を発生する。逆方向に動かすときには反対側のコイルを加熱すればよい。このタイプの素子はバイアス法に比較して発生力が大きいので熱エンジンや各種アクチュエーターに良く使われる。

2方向性の温度作動素子としては昔から、熱膨張の異なる金属を張り合せたバイメタルが良く知られており、形状記憶合金はこれと同じ材料と思われることがあるが、両者は機能的に大きく異なる。まず、第1の違いは変位量である。バイメタルの変位特性はわん曲数 K によって規定され⁽¹⁴⁾、市販のバイメタルの K は $10 \sim 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であるから、図5に示すような寸法(板厚: 1 mm, 長さ: 50 mm)の曲がり素子は 80 K の温度変化に対して 2~4 mm 曲がる。一方、Ni-Ti 合金の板は同じ条件で 20 mm 以上のたわみを得ることは容易で、上下両振れにすれば 50 mm 以上の振幅が得られる。また、バイメタルが温度にはほぼ比例して直線的に変化するのに対して、形状記憶合金は特定の温度で急に変化するので温度範囲によっては両者の差はさらに大きくなる。ただし、形状記憶合金には昇温時と降温時の動作温度にずれ(ヒステリシス)があるので使い方によっては注意が必要である。温度センサーのように温度ヒステリシスを嫌う用途では、変形ひずみを弾性限以下にして使えば、ヒステリシスを 2~3 K におさえることができる。第2の両者の違いは変形の形態である。バイメタルは2種の金属を張り合せたものなので、張り合せ面に直角な方向にしか変位できない。形状記憶合金ではひずみ量が一定の範囲内であればいかなる形態の変形でも回復動作できる。したがって、コイル状に成形して作動ストロークを

図4 バイアス法による2方向性形状記憶素子の動作原理図。

図5 バイメタルと形状記憶合金の動作特性の比較。

拡大したり、ねじり、曲げなどの変形を組合せた複雑な動きの素子を作ることが可能である。

コイルばねとして使えることは、作動ストロークだけでなく、他の材料との接合の点で実用上重要である。形状記憶合金はひずみ量にして数%も伸び縮みするのに対して、通常の金属材料はたかだか 0.5% しかもとに戻らないため、ろう付などの方法で他の材料と接合しても、何回か動作させると界面で破断してしまう。これがコイルばねだと、圧縮、引張り、いずれのタイプも端部が相手部材に単に接触するだけなので繰返し使用しても界面の劣化が生じない。

4. 形状記憶 Ni-Ti 合金の応用

形状記憶合金の応用について最初に発表されたのは、恐らく 1960 年に特許出願された、Cd-Ag-Au 合金を用いた温度スイッチであろう⁽¹⁵⁾。これは図6のような構造で2方向性動作をする。1964年にはロボット類似のアクチュエーターがやはり特許出願されている⁽¹⁶⁾。オランダから米国に出願された人工衛星のアンテナは、アンテナを形状記憶合金の板で作って竹の子ばねのように巻き込んで置き、軌道に乗ってから太陽熱を利用して広げるといふもので、後に宇宙船のパラボラアンテナとして検討されたが実用化には至らなかった⁽¹⁷⁾。

この時期に考えられた応用例は、いずれも特許を出願するだけのアイデア的なものであり、実際に形状記憶合金が使用されるのは 1970 年代に入ってからである。

図 6 形状記憶 Cd-Ag-Au 合金を用いた温度スイッチ⁽¹⁵⁾.

(1) 一方向性形状記憶素子の応用

形状記憶合金の実用化 1 号はパイプ継手である⁽¹⁸⁾. 継手には変態温度が室温よりずっと低い 123 K (−150°C) 位の Ni-Ti-Fe 合金を用い, 図 7 に示すように内径を接続しようとするパイプの径より若干小さく仕上げてある. 接続に当っては, まず継手を液体空気で低温に冷しながら内側にプラグを押込んで拡管する. 次に継手を保温しながら接続箇所へ持って行って両側からパイプを挿入する. あとは放っておけば温度が室温に上る間にもとの径に戻りパイプを強く締付けするのである. この継手はジェット戦闘機 F-14 の油圧配管系にすでに 10 万個以上が使用されており, 油もれなどの事故はまったくないと報告されている. このタイプの継手は原子力潜水艦をはじめとする高級艦船内の配管や⁽¹⁹⁾, 海底油田の送油管の保修工事に使われており, 最近は銅系合金も使われはじめている.

1 方向性素子としてはこのほかに感温電気接続器⁽²⁰⁾ (図 8), 温度ヒューズ⁽²¹⁾ (図 9), プレーカー, 各種のクランプ⁽²²⁾, シール⁽²³⁾ (図 10) などがある.

Ni-Ti 合金は生体への適合性が良いので, 生体に埋込んで機能させるインプラント材として期待されている⁽²⁴⁾. 特に, 整形外科関係の研究が進んでおり, 内固定接骨法, すなわち折れた骨をギブスを使わずボルトなどで固定する接骨法における接骨板や髄内針⁽²⁵⁾, 人工

図 7 形状記憶合金を用いたパイプ継手の原理図⁽¹⁸⁾.

骨頭の基部⁽²⁶⁾などが開発されている. 図 11 は髄内針の動物学実験のレントゲン写真である. ここでは髄内針に変態温度が体温より高い, つまり体温で軟かい Ni-Ti 合金を用い, 骨幹内に挿入した後, 外部から高周波加熱して針をくの字状に曲げ強固な 3 点支持状態とする. 湾曲した脊柱に Ni-Ti 合金の棒をそわせて固定し, 外部加熱によって脊柱をまっすぐにする側湾症の治療法は形状記憶合金ならではの方法である⁽²⁷⁾. 他の分野の応用としては, 頭蓋内の動脈壁に生じた突出部 (脈瘤) からの血液流出を防ぐクリップや⁽²⁸⁾, 血管内の凝固血を除去するフィルター⁽²⁹⁾ (図 12) がある. これは Ni-Ti 合金の細い線を傘状に記憶させたもので, 手術時には小さくつぶ

図 8 感温電気接続器⁽²⁰⁾.

図 9 Ni-Ti 合金薄板を用いた温度ヒューズ⁽²¹⁾.

図 10 形状記憶効果を利用したシール⁽²³⁾.

図 11 形状記憶 Ni-Ti 合金製髓内針⁽²⁵⁾. 図 12 形状記憶 Ni-Ti 合金ワイヤを用いた凝固血除去フィルター⁽²⁹⁾.

しカテーテル内に生理食塩水を流して冷却しながら凝固血の所まで挿入する。所定の場所に届いたら冷却を止めてフィルターを傘状にひろげ、あとは凝固血を引掛けてカテーテルごと体外へ取り出すのである。

(2) 2 方向性形状記憶素子の応用

2 方向性形状記憶素子は、バイメタル、ソレノイド、油圧シリンダーなど従来からある能動素子と競合するので、形状記憶合金固有の特長を生かして使うことが重要である。第 1 の特長は、センサーとアクチュエーターを 1 つの素子が兼ねていることであり、第 2 は温度以外の環境、雰囲気などに左右されず、モータのようなシール(軸封部)を使わずに厳しい環境中で動作することである。したがって、これらの特長を生かしたスプリンクラーのバルブなどの安全装置や、水中、高真空中で動くマイクロメニスカス⁽³⁰⁾といった使い方は非常に効果的である。

2 方向性素子の応用で実績があるのはペンレコーダーの駆動部である⁽³¹⁾。これは図 13 に示すような構造をしており、バイアスばねで引張られた直線状の Ni-Ti 合

図 13 形状記憶アクチュエーターを使用したペンレコーダー駆動装置⁽³¹⁾.

金ワイヤーに通電加熱して動作させる。ペンの位置はフィードバック制御され、ヒステリシスや温度変化による誤差を生じないように設計されている。

形状記憶アクチュエーターは他の電気系、油空圧系にはない特徴があるので、ロボットへの応用が考えられる。図 14 は最近開発されたマイクロロボットで、長さ 150 mm (伸張時) と小型であるが 5 つの自由度を持つ立派なマニピュレーターである。ロボット頭部は Ni-Ti 合金コイルばねによって開閉し、腕部は Ni-Ti ワイヤを直線状に、丁度油圧シリンダーのように伸縮させて屈曲動作する。このロボットの特徴は制御法にあり、合金線の加熱にパルス電流を用いている⁽³²⁾。電流はパルス幅変調(PWM)され、マイコンでパルス幅を設定して位置、速度を制御する。形状記憶素子を用いたロボットの特徴の第 1 は小型化である。これは動作機構がシンプルなため当然とも言えるが、長さがわずか 10 mm のマイクロマニピュレーターが実際に試作されており、胃カメラなど医療関係への応用が期待されている。小型化以外の特長として、動作が軟かいことや前述の水中、真空中で使えること、単一素子で 3 次元的な自由な動きができることなどがあげられるが、これらの特性を生かしたロボットの開発はまだこれからである。

図 15 はヒーター加熱で動作する形状記憶素子を使用した乾燥庫である⁽³³⁾。乾燥庫の右側に吸湿剤の入った乾燥ユニットがあり、普段は庫内に通じるドアが開かれています。定期的にこのドアを閉じて反対に外気と通じる外側のドアを開き、同時に吸湿剤を加熱して吸収した水分を放出する構造になっている。形状記憶素子はこれらのドアを開閉するアクチュエーターとして使われ、駆動熱源に吸湿剤の加熱ヒーターを利用している。従来のソレノイドによる開閉と比べると発生音が低く、また、吸湿

図 14 形状記憶アクチュエーターを使用したマイクロロボット⁽³²⁾.

図 15 形状記憶コイル素子を使用した自動乾燥庫.

図 16 形状記憶効果を利用した電気コネクター⁽³⁴⁾.

剤の加熱冷却とドアの開閉が同期しているため乾燥効率が向上するというメリットがある。

図 16 は電気コネクターで一種の継手であるが、前述のパイプ継手と違って 2 方向性動作をする⁽³⁴⁾。メス型になるスリーブはばね性の良いベリリウム銅製で、割りの入った部分が両側に開いている。このスリーブに動作温度が室温以下の Ni-Ti 合金のリングをはめ、コネクターとして使用する。コネクターの開口部は低温時はスリーブのばね力で開き、室温ではリングが形状回復して強く締められる。つまり、スリーブ先端がバイアスばねとして動作する。接続時の冷却方法としてはスプレーによる冷却ガスの吹き付けが実用的である。

自動車関係での開発もさかんで、ラジエーターサーモスタット⁽³⁵⁾(図 17)とファンクラッチが有望である。前

図 17 形状記憶合金コイルを用いた自動車用サーモスタット⁽³⁵⁾.

者は、エンジンの冷却水が一定温度以上になった時だけラジエーターに導くための切替器で、後者はやはりエンジンが暖まった時、冷却ファンを回転軸につなぐクラッチで、いずれも暖気時間の短縮と省エネルギーを目的としている。省エネでは、このほかに温度変化による油の粘度の違いを形状記憶素子が補正し、常に最適の混合比を得る気化器の噴射ノズルがある⁽³⁶⁾。

2 方向性素子としては、このほかに各種の温度スイッチ⁽³⁷⁾、遅延リレー⁽³⁸⁾、火災関係の安全装置が発表されている。

差動式 2 方向性素子は発生力が大きく、エネルギー変換効率が高いので、単なるアクチュエーターとして使うだけでなく、連続的な回転運動に変換する熱エンジンへの応用研究がさかんである。形状記憶熱エンジンについては本誌に解説があるので一読されたい⁽³⁹⁾。

5. おわりに

以上述べたように、形状記憶合金はすでに実用化され

たとはいえ、未だ開発段階にあり、合金自体の特性にも不明な点が少なくない。また、応用分野が機械、電気などきわめて広く、いかなる分野でこの合金が有効に利用されるのか、まだ確かでないのが現状である。しかし、数パーセントもの変形ひずみがもとに戻るユニークな特性は機能材料としてきわめて好ましいものである。多くの分野で広範な応用を期待したい。

文 献

- (1) 宮崎修一, 大塚和弘 : 日本金属学会会報, **22** (1983), 33.
- (2) C.M.Wayman, 唯木次男訳 : 日本金属学会会報, **19**(1980), 323.
- (3) J.D.Harrison, J.Y.Chol and P.R.Marchant : U.S.Patent 3, 753, 700.
- (4) O.Mercier and K.N.Melton : Met. Trans. A, **10A**(1979), 387.
- (5) T.Honma, M.Matsumoto, Y.Shugo and I.Yamazaki : *Prcc. ICOMAT-79*, Cambridge, (1979), 259.
- (6) L.Delaey, J.Janssen, D.Van de Mosselaer, G.Dullenkopt and A.Deruyttere : *Scripta Met.*, **12**(1978), 373.
- (7) 猪飼 靖, 村上幸久 : 日本金属学会講演概要, (1981・4月), 78.
- (8) S.Miyazaki, K.Otsuka and Y.Suzuki : *Scripta Met.*, **15**(1981), 287.
- (9) 本間敏夫, 禰津信彦 : 東北大学選研彙報, **34** (1978), 105.
- (10) J.L.McNichols, Jr. and P.C.Brookes : *J.Appl. Phys.*, **52**(1981), 7442.
- (11) 福元一郎, 富田正吾, 鈴木雄一 : 日本金属学会誌, **46**(1982), 1109.
- (12) K.Takezawa and S.Sato : *Proc. First JIM Int. Symp. on New Aspects of Martensitic Transformation*, Supplement to Trans.JIM, Vol.17 (1976), p.233.
- (13) 本間敏夫, 西田 稔, 山内 清 : 日本金属学会講演概要, (1982・4月), 101.
- (14) 日本工業規格 JIS C 2530.
- (15) L.Muldawer, B.Cynwyd and R.Feder : U.S. Patent, 3, 012, 882.
- (16) C.D.Flanagan : U.S.Patent 3, 254, 180.
- (17) R. G. de Lange, C. A. Verbraak and J. A. Zijdeveld : U.S.Patent 3, 450, 372.
- (18) J.D.Harrison and D.E.Hodgson : *Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum, (1975), 517.
- (19) Design Engineering, (1976), 54.
- (20) W.R.Helsop : U.S.Patent 3, 513, 429.
- (21) 轟 恒彦, 信太三吉 : 公開特許公報 昭 50-88567.
- (22) R.F.Otte : U.S.Patent 3, 783, 429.
- (23) R.Levinsohn and J.E.Jervis : V.S.Patent 3, 759, 552.
- (24) L.S.Castleman and S.M.Motzkina : *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, Vol.I, CRC Press, (1982), 129.
- (25) H.Oonishi, M.Miyagi, T.Hamada, E.Tsuji, Y.Suzuki, T.Hamaguchi, T.Nabeshima and T.Shikita : *Proc. 8th Annual Meeting of the Society for Biomaterials*, Walt Disney World, (1982), in press.
- (26) 大西啓靖 : 人工臓器, **10**(1981), 874.
- (27) M.A.Schmerling, M.A.Wilkov, A.E.Sanders, M.D. and J.E.Woosley : *Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum, (1975), 563.
- (28) 禰津信彦, 岩淵 隆, 本間敏夫 : 東北大学選研彙報, **34**(1978), 67.
- (29) M.Simon, R.Kaplow, E.Salzman and D.Feiman : *Radiology*, **125**(1977), 89.
- (30) B.J.Mulder : *Vacuum*, **26**(1976), 31.
- (31) E.O.Olsen : U.S.Patent, 3, 922, 591.
- (32) 本間 大, 三輪敬之, 井口信洋 : 日本機械学会講演論文集, No.813-5(1981・7月), 82.
- (33) 鈴木雄一 : 金属, **53**(1983), 12.
- (34) J.D.Harrison and D.E.Hodgson : *Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum, (1975), 517.
- (35) J. R. Willson and K. T. Krueger : U.S.Patent 3, 645, 443.
- (36) ウィリアム・バリー・ハート : 公開特許公報 昭 54-159713.
- (37) 杉山 浩 : 公開特許公報 昭-100279.
- (38) C.D.Hickling : U.S.Patent 3, 849, 756.
- (39) 本間敏夫 : 日本金属学会会報, **19**(1980), 366.