Cu基形状記憶合金の製法と応用

杉 本 孝 一*

1. は じ め に

一般に, Cu 基形状記憶合金材料は, TiNi 系材料にくらべて, 強度, 安定性, 寿命などの点では劣るけれども, 製造コストが一桁安くなるという大きな利点がある。そこで, その工業材料としての用途開発に期待が寄せられ, Cu-Zn-Al 系合金を中心に, 過去十数年にわたり, 主として国外で活発な研究が行われ, すでに一部では小規模ながらも商用生産が試みられている。これに対して, 国内では数年前からようやく関心が高まった。以来, 現在までの短い期間中に, 多数の詳細な調査研究報告⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾や, また, 数多くのすぐれた解説⁽²⁾⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾がある。それらによると, Cu-Zn-Al 合金は TiNi に比べて実際の利用は現在もあまり進んでいないようである。一方, この合金を改良し, 上記の欠点を取り除いて, 普及を計ろうとする動きが最近国内・国外でとくに活発になってきたようである。本稿では, これらの新しい動きを中心に, 最近の Cu 基形状記憶合金の材料開発研究の動向を, 簡単に展望してみたい。

2. Cu 基形状記憶合金の種類

表 1 に 3 種類の基本的な Cu 基形状記憶合金 (I) Cu-Zn-Al, (II) Cu-Al-Ni, (III) Cu-Al-Be と, 比較のために (IV) TiNi 形状記憶合金の計 4 種類を挙げ, それらの組成, 融点, 密度, マルテンサイト変態開始温度 (M_s 点) などを示す。上述のとおり, これまでに, (I) の Cu-Zn-Al 系の合金の材料特性は比較的詳しく報告されている (たとえば, 文献 (1)~(3) (14) など)。しかし, (II) と (III) の合金の材料特性については, ほとんど報告が見当たらない。図 1 は熱弾性材料として基本的にもっとも重要な性質, すなわち熱伝導率 λ , 比抵抗 ρ , ヤング弾性率 E の各値を, 筆者らが測定を行った結果である。Cu 基合金は一般に TiNi より熱伝導率 λ の値が数倍ないし

10 倍も大きい。したがって, 材料内での熱伝導は TiNi におけるよりもはるかに速く, それだけ応答時間が短くなって有利であると考えられる。これに関連して, 比抵抗 ρ は λ とちょうど逆の結果を示す。また, 弾性率 E は一般にあまり大きくないが, Cu-Zn-Al でとくに小さい値をとり, Cu-Al-Ni, および Cu-Al-Be がやや大きい値を示す。なお, ρ と E のヒストグラムにおいて, 黒い部分は変態温度付近におけるそれぞれの最少値を, また白い部分は最大値を示す。

表 1 代表的な Cu 基合金 I, II, III と TiNi 合金 IV の組成と性質。

分類	合金系	組 成 (質量%)	融点 (K) [°C]	密度 (Mg/ m ³)	M_s 点 (K) [°C]
I	Cu-Zn-Al	25.9Zn, 4.04Al	1230 [957]	7.94	313 [40]
II	1 Cu-Al-Ni	13.89Al, 3.47Ni	1333 [1060]	7.15	313 [40]
	2 Cu-Al-Ni-Ti	13.50Al, 3.48Ni 0.99Ti	1318 [1045]	7.06	299 [26]
	3 Cu-Al-Ni-Mn-Ti	11.68Al, 5.03Ni 2.00Mn, 0.96Ti	—	—	393 [120]
III	Cu-Al-Be	9.02Al, 0.77Be	1306 [1033]	7.42	309 [36]
* IV	1 TiNi	50.07Ti, 49.93Ni	~1553 [~1280]	6.44	326 [53]
	2 Ti (Ni, Al)	49.11Ti, 49.92Ni 0.97Al	—	6.45	209 [−64]

* 分類 IV のみ組成は原子%で示した。

図 2~6 には, Cu-Zn⁽¹⁾, Cu-Zn-Al⁽¹¹⁾, Cu-Al⁽¹²⁾⁽¹³⁾, Cu-Al-Ni⁽¹⁴⁾, Cu-Al-Be (等温断面図のみ)⁽¹⁵⁾ の各合金の状態図を示す。いずれの場合にも, 合金材料を母相 β の高温領域から室温付近まで急冷するとき, 無拡散, せん断的な熱弾性型マルテンサイト変態を生じるのが特徴である。その変態生成物, たとえば図 4 の β' マルテンサイト, または β'_1 マルテンサイトなどの各相から成る材料を, 低温で変形したのち, 変態温度以上の高温に加熱すると, マルテンサイト相は β 相にもどる。このとき材料の形がもとにもどるとというのが, 形状記憶

* 関西大学教授; 工学部金属工学科
Fabrication Method of the Shape Memory Copper-based Alloys: Koichi Sugimoto (Dept. of Metallurgical Eng., Faculty of Eng., Kansai Univ., Suita)
Keywords: shape memory alloy, martensitic structure, copper-based alloys, aluminium, zinc, nickel, beryllium, manganese, titanium, thermal conductivity, resistivity, elastic constant
1984 年 9 月 1 日受理

図1 各種形状記憶合金材料の熱伝導率 λ , 比抵抗 ρ , 弾性率 E の値の比較(表1参照)。

図2 Cu-Zn 2 元系状態図⁽¹⁾。

図5 Cu-Al-Ni 3 元系状態図の3質量%Ni一定垂直断面図⁽¹⁴⁾。

図3 Cu-Zn-Al 3 元系状態図の6質量%Al一定垂直断面図⁽¹⁾。

図6 Cu-Al-Be 3 元系状態図の1073 K (800°C)における等温断面図⁽⁸⁾。

図4 Cu-Al 2 元系状態図⁽¹³⁾。

効果の原理である。したがって、以上のような状態図を示す2元, ないし3元系は基本成分として絶対に必要であることは言うまでもないが、一般に工業材料では基本成分のほかに、 casting時の偏析をなくしたり、加工性を高めたり、焼入れ性・熱安定性などを改善したりするために、適当な他の合金添加元素を加えるのが常識である。その点、現在知られているCu基合金はまだ基本成分の域を出ないものが多く、今後の改良が必要である。そのような合金改良の試みについては後述するが、Cu-Al-Ni-Ti⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾, Cu-Al-Ni-Mn-Ti⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾, Cu-Zn-Al-

Co⁽³³⁾, Cu-Zn-Al-Ni⁽¹¹⁾⁽³³⁾ などがある。

マルテンサイト変態温度 (M_s 点) は次式のとおりに、合金の組成、とくに Al と Be の含有量に非常に強く依存する。すなわち、

Cu-Zn-Al 系については⁽¹⁸⁾、

$$M_s(K) = 2221 - 52 \times (\text{質量}\% \text{Zn}) - 137 \times (\text{質量}\% \text{Al}) \quad (1)$$

Cu-Al-Ni 系については⁽¹⁵⁾、

$$M_s(K) = 2293 - 45 \times (\text{質量}\% \text{Ni}) - 134 \times (\text{質量}\% \text{Al}) \quad (2)$$

また、Cu-Al-Be については⁽⁸⁾⁽¹⁹⁾、

$$M_s(K) = 911 - 43 \times (\text{質量}\% \text{Al}) - 302 \times (\text{質量}\% \text{Be}) \quad (3)$$

の各実験式が報告されており、それぞれ限られた組成範囲内において、変態温度の概略値を算出することができる。ただし、 β 領域からの焼入れ速度の大小により、 M_s 点温度はかなり異なる場合があるので、注意を要する。

3. 合金の製法と加工法

溶解法⁽⁸⁾、粉末冶金法、超急凝固法⁽⁹⁾⁽²⁰⁾、蒸着法⁽²²⁾などの各方法が従来報告されているが、溶解法によるのが普通である。溶解は黒鉛、またはアルミナ質るつぼを使用して、大気中、または真空中で高周波加熱炉などにより行う。大気中では溶湯表面を木炭で覆い、NaCl フラックスを使用する。Zn の蒸発による損失、Al や Ni の重力偏析、Be の毒性などに対する注意が必要なのはもちろんだが、TiNi 合金に比べて Cu 基合金の溶解法では、とくにこれといって難しい点はないが、やはり、簡単にただ 1 回だけの溶解で正確に所望の変態温度をえようとするのは至難のわざのようである。

粉末冶金法では、あらかじめ変態温度の分かっている 2 種類の合金粉末を配合して、ブレンディングしたのち焼結することにより、希望どおりの正確な変態温度を持つ合金が、確実に、かつ容易に得られるという。価格の点では問題があるかも知れないが、一般には粉末法で作った材料は、結晶粒が微細で、強度、寿命の点では溶解法で作ったものより有利であろうとの予測がある。しかし、この点はいまだに正確なことがわかっていないのが実情である。

とくに加工性の悪い合金、たとえば Cu-Al-Ni や Cu-Al-Be などの合金の細線材料を製造する場合には、熱間・冷間の線引き加工を多数回繰り返す必要があつて、効率が悪い。そこで、溶湯を冷水中に直接噴射して、細い線材を連続的に得るという方法が考案され、実験が試みられている⁽²⁴⁾。もう 1 つの試みは、薄いアルミ箔の表面に Cu 基合金を蒸着して、形状記憶効果を示す薄膜材料を作ろうとする研究である。いづれも、着想は非常

に面白いが、いまだに実用的な段階には至っていないようである。

Cu-Zn-Al 合金材料は、熱間、ならびに冷間の加工がきわめて容易である。冷間加工に先立ち、材料をあらかじめ図 3 の ($\alpha + \beta$) 領域で加熱保持したのち徐冷を行って、2 相混合組織としたのち、線引き加工すれば、容易に冷間加工ができる。それに対して、Cu-Al-Ni 合金の加工性は非常に悪い。とりわけ、冷間加工は全く不可能である。しかし、後述するように、これに 1% 以下の Ti を添加して材料を細粒化すれば、熱間加工は格段に容易となり、冷間加工もある程度まで可能とさえなることが判明した⁽²³⁾。この理由は主として結晶粒の微細化と、球状の第 2 相粒子として基地中に均一に細かく分布し、かつ Ti に富む新相(組成・構造は未知。文献⁽¹⁵⁾では X 相と呼んだ)の粒子の存在によると説明される。今後は、このような加工性の改善に関する材料面での研究や、製造プロセスにおける連続鋳造法、熱間押し出し法、引き抜き加工法などの生産技術的な面での研究の両面の研究が必要である。

4. 合金の熱処理法

表 2 に各種の合金の加工、および熱処理後における材料の平均結晶粒径、とマルテンサイト変態開始温度 M_s を示す。このうち、試料 f はいったん溶解した鋳塊を再溶解してアトマイズ法で粉末とし、これを HIP 法で成

表 2 供試合金の組成、変態温度、平均結晶粒径⁽²⁵⁾。

試料	Al (質量 %)	Zn (質量 %)	Ni (質量 %)	Ti (質量 %)	Cu (質量 %)	M_s (K) [°C]	結晶 粒径 (mm)	備考
a	5.96	20.6	—	—	残部	312 [39]	1.2	溶解法
b	4.04	25.9	—	—	〃	313 [40]	2.0	〃
c	4.32	27.7	—	—	〃	144 [−129]	1.3	〃
d	13.66	—	3.44	—	〃	324 [51]	0.75	〃
e	13.40	—	4.03	—	〃	313 [40]	0.60	〃
f	13.66	—	3.37	—	〃	313 [40]	0.08	粉末冶金法
g	14.10	—	3.58	—	〃	197 [−76]	0.55	溶解法
h	13.80	—	3.66	0.56	〃	299 [26]	0.15	〃
i	14.86	—	3.26	0.45	〃	181 [−92]	0.15	〃

形したもので、熱処理後においても結晶粒は小さい。以下、それらの合金の熱処理特性につきのべる。表 2 の各合金は、いずれもいったん β 相域で一定時間溶体化処理したのち、水中に急冷して、焼入れマルテンサイト組織とする必要がある。溶体化処理時間は 600~1800 s (10~30 min) 程度とし、粒の粗大化や、合金添加元素の酸化・蒸発による損失の害を防がねばならぬ。雰囲気は大気中、またはアルゴンガス中などである。通常、溶体化処理温度は、 β 変態点 (図 7, 図 8 では T_β で示す) より 100 K うえの温度とする。熱処理条件の決定は、図 3, 図 5 の状態図のほかに、図 7, および図 8 に示す恒温変態線図⁽²⁵⁾を参考にするとよい。図 7 は Cu-Zn-Al 合金試料 (a), (b), (c) についての実験結果を示す。図中で太い曲線は初析 α 相の析出開始線と終了線を表し、また細い曲線は ($\alpha + \beta$) 共析⁽¹⁸⁾析出開始線と終了線をそれぞれ表す。また、図 8 は同じく Cu-Al-Ni 系合金試料 (d), (e), (f), (g), (h), (i) の恒温変態線図である。ここで

図 7 Cu-Zn-Al 合金の恒温変態線図 (表 2 参照)⁽²⁵⁾。

図 8 Cu-Al-Ni 合金の恒温変態線図 (表 2 参照)⁽²⁵⁾。

は、太い曲線は初析 γ_2 相の析出開始線、また細い曲線は ($\alpha + \gamma$) 共析の析出開始線と終了線である。なお、 T_α は共析温度を表し、 T_β は上述の β 変態点である。一般に、初析相の析出開始に要する時間は 673~873 K (400~600°C) の範囲で最も短い値となり、そのために C 字型の恒温変態線図がえられる。鼻の位置は合金組成により異なるが、その時間は長くて 10 s, 短い場合には 1 s 程度である。この時間はマルテンサイト組織を得るのに必要な最低の臨界冷却速度を与えるものとして重要である。したがって、これが 1 s 以下というのは、臨界冷却速度が大きく、その材料の焼入れの難しさを示唆している。とくに、試料 (g), および (i) では、実際には、どのように急速に焼入れても、焼入れの途中で初析 γ_2 の析出が起こるのを完全に防止することはきわめて困難である。

このように大きな臨界冷却速度は、Al を多量に含む Cu-Al-Ni 合金は加工性が悪い理由の 1 つでもあるように思われる。というのは、約 14.5% 以上の Al を含有する合金では、いかに急速な冷却を行っても、このような理由で焼入れ組織はマルテンサイト単相とはならず、マルテンサイト基体中に微量の脆い初析 γ_2 の析出を伴った 2 相組織となる。これは材料の加工性を著しく低下させ、たとえば、圧延加工中に材料が破壊してしまったり、場合によっては、 β 相の結晶粒界における脆い初析 γ_2 相の存在が、Cu-Al-Ni 合金材料の繰り返し使用時の寿命が短いことの一因ではないかとの解釈もできる。そこで、今後 Cu-Al-Ni 合金では、Al の含有量をできるだけ少なくする工夫が必要である。これについては、次節で触れる。

一般に、焼入れた Cu 基合金材料の記憶特性の経時変化を軽減し、材料の安定性を向上させるためには、焼入れ直後の材料を 373 K (100°C) 程度の温度で 1.8~3.6 ks (30 min~1 h) 程度の時効処理するのがよいと言われている。これは、合金中で焼入れ凍結空孔や、溶質原子などが再配列を起こし、材料の変態温度が変化して、その後一定となり安定化するためである。より高温で、長期にわたり材料の形状記憶特性の安定度が要求される場合には、このような時効による変化に対しても十分な抵抗を持つ合金を探究することが必要である。Cu-Al-Ni⁽²⁶⁾ と Cu-Al-Mn⁽²⁷⁾ の時効現象についてはそれぞれ詳しい基礎的な報告がある。また、一部の Cu 基合金の記憶性能の劣化についての報告⁽²⁹⁾ などもある。しかしながら、工業材料としての各種 Cu 基合金の熱安定性に関する系統的な研究報告は見当たらない。今後に残された重要課題の 1 つであろう。

5. 合金改良の試み

前述のとおり、従来の材料の欠点を補う目的で、合金

改良の試みが、とみに活発になってきている。最近の研究報告のうちから 2, 3 の例を拾って紹介すると、つぎのとおりである。

(1) 従来の合金に特殊な合金元素を少量添加した例

結晶粒を微細化し、加工性の改善や疲労寿命の向上などを旨として、B⁽²⁸⁾(³¹), Cr, Ce (ミッシュメタル), Pb, Ni⁽²⁸⁾, Ti⁽¹⁵⁾(²³), V⁽³⁰⁾等を添加する方法が研究され、それぞれそれなりの成果が報告されている。

(2) 従来にない新しい合金組成を探究した例

Cu-Al-Ni 合金の恒温変態線図における初析 γ_2 の析出開始線の鼻の位置を、なるべく長時間側に移行して、 γ_2 析出による合金の脆化を防ぐには、その Al 含有量を減少させるのが最良の方法であることは、図 8 の試料 (g), (i) の説明で述べたとおりである。そこで、まず、Al 量を過共析組成の 14% から、ほぼ共析組成に近い 12% 程度にまで減少させた。その結果、加工性は向上したけれども、合金の M_s 点は非常に高くなってしまって、とても実用にならない (M_s 点は推定 673 K (400°C) ぐらいである)。そこで、つぎにこの M_s 点を低下させるために、Ni を 5% 添加し、あらたに Mn を 2% 添加してみた。結晶粒の微細化は、以前と同様に、約 1% の Ti を添加して行った。この材料は、1003 K (730°C) から、273 K (0°C) の氷水中に焼入れた状態で、 M_s 点が 373 K (100°C) 程度となり、実用の可能性が見えて来たようである。Al を減らすことによる γ_2 析出の抑制と、Ti 添加による粒微細化との相乗効果によって、良好な加工性と記憶特性が得られた⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾⁽²³⁾。

(3) 融液の超急冷による例

Cu-Sn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni などにつき、急冷凝固によるリボン状合金の微細結晶粒材料を作ったとの報告⁽²⁰⁾⁽²¹⁾がある。粒径は数 μ 程度で、記憶特性の安定度が高いといわれるが、形状がリボン状であるという制約がある。

(4) 粉末冶金による例

Cu-Zn-Al⁽¹¹⁾(³³), Cu-Zn-Al-Co⁽³³⁾, Cu-Zn-Al-Ni⁽¹¹⁾(³³), Cu-Al-Ni⁽³²⁾につき、それぞれ粉末冶金法による研究報告がある。たとえば、合金アトマイズ法で作った粉末を用いて、粒径が 30 μ m の Cu-Zn-Al 合金の作製に成功し、その疲労寿命を溶解法で作った粒径 2 mm の試料と比較した。粗粒試料では 10^4 回で 100 MPa の疲労強度に対し、細粒試料では 530~400 MPa の疲労強度が得られて、疲労特性は大幅に改善されている⁽³³⁾。なお、粉末冶金法ではないが、Cu 基合金の回復可能な最大歪の方位依存性に関する研究⁽³⁴⁾や、Cu-Al-Ni 合金の疲労

と破壊の問題についての詳しい研究報告⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾など、実用的にも重要な基礎的研究論文が最近報告され、注目を集めている。

6. Cu-Al-Ni 系合金の研究の現状

筆者は、この報告を書くに先立って、Cu-Al-Ni 合金のその後の研究動向を知る目的で、1982 年から現在までの間に、米国化学会発行の Chemical Abstract 誌に掲載された報告の要旨を登録した文献情報データベース DIALOG File No.311 の中から、Cu, Al, Ni, および martensitic structure をそれぞれキーワードとして重複検索してみた。その結果、計 34 件の Cu-Al-Ni 系形状記憶合金に関する報告がみつかった。その内訳は、マルテンサイトの結晶学と組織に関するもの 8 件、内部摩擦に関するもの 7 件、結晶粒の微細化と製造方法に関するもの 6 件、時効・安定性に関するもの 4 件、変形・破壊・疲労に関するもの 4 件、その他 2 件であった。また、これを研究者の国別にみると、日本が 12 件で圧倒的多数を占め、ついで米国 5 件、英国および中国が各 4 件、ソ連 3 件、その他ドイツ・フランス・カナダ・スイス・ベルギー・オーストラリアが各 1 件ずつであった。Cu 基形状記憶合金の材料開発がこれまで主として外国でなされ、我が国では 1980 年以前にはほとんど実例が見当たらなかった。これに反して、最近の我が国では Cu-Zn-Al 合金材料の改良技術、および Cu-Al-Ni 系や Cu-Al-Be 系合金材料、またはその他の新しい Cu 基形状記憶合金材料研究が活発である。ただし、Cu 基合金の応用例についての報告は、依然としてあまり見当たらないのが現状である。近い将来、この分野では、我が国の技術が外国に先駆けて大きな成功を収める可能性は十分であると予測するのは、筆者の身びいきだけではなさそうである。

7. おわりに

以上限られた紙面で言いつくせぬことも多かったが、Cu 基形状記憶合金の最近の材料研究の動向を簡単に紹介した。今後は、これらの合金を工業材料としての利用することを目指した具体的な材料開発研究がますます進展し、新しい熱弾性型機能材料としてバイメタル材料や種々の感熱作動素子 (アクチュエーター) などに本格的に広く利用されるよう発展することを念じてやまない。なお、本稿の執筆にあたり、貴重な資料を提供された諸氏に対し、厚くお礼を申し上げる。また、各種形状記憶合金材料の熱物性値の測定に際してご指導を戴いた大阪大学産業科学研究所 岡本 平教授、ならびに Cu-Al-Ni 系の合金探索研究に熱心にご協力を賜った関西大学工学部金属工学科 村上陽太郎教授、亀井 清教授をはじめ、

教室の諸先生方と学生諸君に対し、深く感謝の意を表する。

文 献

- (1) L.Delaey, A.Deruyttere, E.Aernoudt and J.R. Roos : *Shape Memory Effect, Superelasticity and Damping in Copper-Zinc-Aluminium Alloys*, INCRA Research Report, PRJ 238, Repot 78R1, (1978).
- (2) C.M.Wayman, 唯木次男訳 : 日本金属学会会報, **19**(1980), 323.
- (3) W.M.Stobbs, J.M.Cook and S.M.White : *The Development of Copper-based Marmem alloys*, INCRA Project No.340, December (1982).
- (4) 武沢和義, 佐藤進一 : 日本金属学会会報, **21** (1982), 403.
- (5) 唯木次男 : 日本金属学会会報, **21** (1982), 170.
- (6) 宮崎修一, 大塚和弘 : 日本金属学会会報, **22** (1983), 33.
- (7) 唯木次男, 清水謙一 : 日本金属学会会報, **22** (1983), 622.
- (8) 形状記憶合金用途開発調査研究委員会編 : 形状記憶合金の用途開発に関する調査研究報告書, (1983), p.54.
- (9) 形状記憶合金用途開発調査研究委員会編 : 形状記憶合金の用途開発に関する調査研究報告書 II, (1984), p.11.
- (10) 舟久保照康編 : 形状記憶合金, 産業図書, (1984), p.95.
- (11) L.Delaey, J.Van Humbeeck, M.Chandrasekaran, J.Janssen, M.Andrade and N.Mwamda : *The Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys*, Metals Forum, **4**(1981), 164.
- (12) 三谷裕康, 中西典彦 : 日本金属学会誌, **22**(1958), 208.
- (13) P.R.Swan and H.Warlimont : *Acta Met.*, **43** (1963), 511.
- (14) D.P.Dunne and N.F.Kennon : *Metals Forum*, **4**(1981), 176.
- (15) K.Sugimoto, K.Kamei, H.Matsumoto, S.Komatsu, K.Akamatsu and T.Sugimoto : *J.de Phys.*, **43**(1982), C4-761.
- (16) 杉本孝一 : 日本金属学会講演概要, (1984・10月), p.123.
- (17) 亀井 清, 杉本孝一, 赤松勝也, 村上陽太郎, 小松伸也, 中村康彦, 杉本隆史, 中尾和祺, 松本弘司 : 伸銅技術研究会第 24 回学術講演前刷集, (1984), p.72.
- (18) 亀井 清, 杉本孝一, 小松伸也, 中村康彦, 杉本隆史 : 伸銅技術研究会誌, **21**(1982), 153.
- (19) A.Higuchi, K.Suzuki, Y.Matsumoto, K.Sugimoto, S.Komatsu and Y.Nakamura : *J.de Phys.*, **43**(1982), C4-767.
- (20) R.Oshima, M.Tanimoto, T.Oka, F.E.Fujita, Y.Hanada, T.Hamada and M.Miyagi : *J.de Phys.*, **43**(1982), C4-749.
- (21) J.V.Wood and P.H.Shingu : *Met. Trans. A*, **15A**(1984), 471.
- (22) 峯村哲郎, 安藤 寿, 北 芳明, 生田 勲 : 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1983・10月), p.166.
- (23) 亀井 清, 杉本孝一, 小松伸也, 赤松勝也, 松本弘司, 中村康彦, 杉本隆史, 森口康夫 : 伸銅技術研究会誌, **22**(1983), 156.
- (24) 大中逸男, 大道徹太郎, 福迫達一 : 日本金属学会講演概要, (1983・10月), 89.
- (25) 中村康彦, 杉本孝一, 亀井 清, 松本弘司, 荒井宏一 : 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1983・10月), p.161.
- (26) 中村藤伸, 楠井 潤, 清水吉広, 高村仁一 : 日本金属学会誌, **44**(1980), 1302.
- (27) H.Kubo, A.Miyake and K.Shimizu : *Trans. JIM*, **24**(1983), 603.
- (28) Y.Ikai, K.Murakami and K.Mishima : *J.de Phys.*, **43**(1982), C4-785.
- (29) 村上健一, 村上幸久, 三島健司, 猪飼 靖 : 日本金属学会誌, **48**(1984), 115.
- (30) K.Enami, N.Takimoto and S.Nenno : *J. de Phys.*, **43**(1982), C4-773.
- (31) 花立有功, 宮城政和, 浜田 紉, 浦谷文博 : 大阪府立工業技術研究所報告, No.81 (1982), p.17.
- (32) 鈴木建次, 三谷裕康, 中西典彦 : 日本金属学会誌, **43**(1979), 966.
- (33) J.Janssen : *J.de Phys.*, **43**(1982), C4-809.
- (34) T.Saburi and S.Nenno : *Proc. Int. Conf Solid-solid Transf.*, Pittsburgh, (1981), p.1455.
- (35) H.Sakamoto, Y.Kijima and K.Shimizu : *Trans. JIM*, **23**(1982), 585.
- (36) H.Sakamoto, Y.Kijima and K.Shimizu : *Trans. JIM*, **24**(1983), 665.

ニチノールの不純物元素について

材料の性能が悪いとまず不純物が槍玉にあげられる。Ti-Ni 合金でも機械的性質などで問題がおきると先ず槍玉にあげられるのは炭素である。

例えば、高速回転型の熱エンジンの駆動素子である Ti-Ni ワイヤが 10 万回転ぐらいで切断すると、合金中に存在している TiC 析出物が犯人として先ず疑われるのは当然であろう。

というのは、真空高周波炉溶解のさい使用されるつばはほとんど黒鉛のつぼだからである。したがって、溶湯中への炭素の溶解は避けることができず、どの材料にもかなりの量の炭素が混入し、Ti-Ni 中の炭素の溶解度が極めて小さいので、その大部分は TiC として内部に

析出している。これが応力の集中源となり破断の原因となることは十分考えられるので、犯人として最有力の容疑者にされるのは当然である。

そこでわざと炭素を多く入れたいろいろの炭素濃度の Ti-Ni 合金材の引張試験を行った。

その結果は予想とかなり異なったものとなり、伸びなどはかえって炭素の入った試料の方が大きくなる場合もあり、炭素の犯人説には疑問が持たれてきた。

となると真犯人は誰か？ということになり、材料が Ti 合金なので、酸素が次の容疑者とされるのはやむを得ない。すなわち、Ti-Ni 合金中の酸素の挙動とその影響が重要な研究課題となってきた。(T.H.記)