

## 熱弾性型マルテンサイト変態と記憶効果

大阪大学産業科学研究所 助手 大塚 和弘

教授 清水 謙一

## 1. はじめに

マルテンサイト変態は、拡散を伴わないで原子の協力的な運動に基く剪断機構 (Shear-like mechanism) によって引き起こされる相変態一般に対する総称で、固相における重要な相変態の一形式である。この種の相変態は、金属材料として最も広範に利用されている鋼のなかに見出されたことから、これまでも数多くの研究がなされてきたが、勿論鋼に限られるものではなく、その他数多くの金属及び合金において見出されている。マルテンサイト相の存在は材料の性質を著しく左右するので、マルテンサイト変態をコントロールすることは古来熱処理技術における重要な課題の一つとされ、古くは剣の焼入れ技術を始め、最近ではオースフォーミングの技術に至るまで数々の熱処理及び加工法が考案されてきた。材料開発の面でも高マンガン鋼やマレージング鋼のように、マルテンサイト変態を利用した優れた材料が生み出されてきたし、その他数多くの応用がなされている。しかしながら、これまでの応用の殆どは、材料の強度、硬さ、靱性といった面からの利用であった。最近、ある種の合金において“記憶効果 (memory effect)” 及びゴムのような“擬弾性的性質 (pseudo-elastic behaviour)” と呼ばれる興味ある現象が見出されているが、これらの現象は以下に述べるようにマルテンサイト変態と密接に関係しており、マルテンサイト変態の新しい応用の可能性を示すものとして興味を持たれる。

記憶効果は最初 Ti-Ni 合金<sup>1)</sup> において見出され、Ti-Ni 合金特有の現象と考えられてい

たが、その後、Au-Cd 合金<sup>2,3)</sup> や Cu-Al-Ni 合金<sup>4-6)</sup> においても見出されるに及んで、もう少し広い範囲の“熱弾性型マルテンサイト変態 (thermoelastic martensite transformation)” を示す材料に共通な性質と考えられるようになって来た。

一方、熱弾性型のマルテンサイト変態が擬弾性的挙動を示すことは、比較的古くより知られており、これら二つの現象は無関係ではないと考えられる。ここでは熱弾性型マルテンサイト変態という観点からこれらの問題を統一的に眺めてみよう。

## 2. 熱弾性型マルテンサイト変態とは

熱弾性型マルテンサイト変態の説明をする前に、マルテンサイト変態の一つの特徴を述べておこう。マルテンサイト変態が巨視的には一つの剪断変形で記述出来るものであることは前節の冒頭で既に述べたが、その内部では更に第二の不均一な剪断変形を受けているのである。この第二の剪断変形はマルテンサイトの結晶構造を変えるものであってはならないという意味で格子不変変形 (lattice invariant shear) と呼ばれている。格子不変変形として許されるのは二りあるいは双晶変形であるが、実験的には二りが起るか双晶変形が起るかは材料によって定まっている。格子不変変形を受けた結果として、マルテンサイトの内部には高い密度の転位、双晶あるいは二りの特殊な場合としての積層欠陥が残される。このような高い密度で存在する格子欠陥が、マルテンサイトの機械的性質に著しい影響を及ぼすことは容易に想像出来るであろう。又この高い密度の格子欠陥が転位である

か、それとも双晶であるかということによってその性質に著しい差の現われてくることは次節で明らかにされる。

それでは熱弾性型マルテンサイト変態とどのようなものかということを中心に説明しよう。このことを説明するには熱弾性型でない普通のマルテンサイト変態の特徴と比較するのが手っ取り早い。

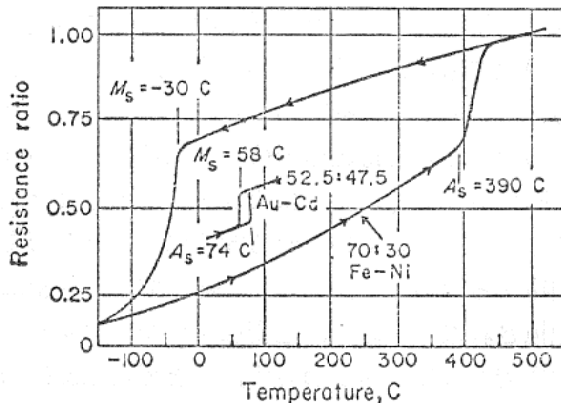


図1 Fe-Ni 及び Au-Cd 合金の冷却及び加熱に伴う電気抵抗の変化。マルテンサイト変態及びその逆変態の間にヒステリシスが認められる。<sup>7)</sup>

第1図に熱弾性型でない Fe-30Ni(a/o)\* 合金における冷却ならびに加熱の際の電気抵抗変化を示す曲線が示されており、マルテンサイト変態及びその逆変態の間に400°C以上にものぼるヒステリシスが認められる。同図には熱弾性型といわれる Au-47.5Cd (a/o)合金の極めて小さなヒステリシス曲線も示されているので両者を比較されたい。非熱弾性型のもうひとつの特徴は、マルテンサイトの成長の仕方にある<sup>8)</sup>。即ち、これらにおいては、一つ一つのマルテンサイトは非常な短時間 ( $10^{-4}$  秒以下) に形成され、一度形成されると温度を下げても成長しないのが普通である。つまり周りに充分母相が残っていても既成のマルテンサイトは成長しないで、新たな場所に新たなマルテンサイトを生ずるという形で変態が進行するのが普通である。このように既成のマルテンサイトが温度を下げても成長しないのは、この種のマルテンサイトでは、ある大きさ以上になると母相とマルテンサイトの境界で整合性 (coherency) が失われてしまうためであると考えられる。これに反

し、熱弾性型マルテンサイト変態においては、ヒステリシスは一般に極めて小さく、温度の降昇に伴ってマルテンサイトは連続的な成長あるいは収縮を起す<sup>9)</sup>。熱弾性型という名前もマルテンサイト変態が熱的に弾性的であるという意味からきている<sup>10)</sup>。

以上の説明から明らかなように、熱弾性型マルテンサイト変態の特徴は、母相とマルテンサイトの境界が変態の全過程を通じて整合性を保っている点にある。熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金としては、上に述べた Au-Cd<sup>9)</sup> や Cu-Al-Ni<sup>9)</sup> の他に Cu-Al-Mn,<sup>11)</sup> Cu-Zn,<sup>12)</sup> Cu-Zn-Au<sup>13)</sup> 等が知られており、Ti-Ni<sup>14)</sup> も熱弾性型であることは最近筆者等によって確認された\*\*。

### 3. Cu-Al-Ni 合金における記憶効果

1節で述べたように記憶効果は Ti-Ni で最初見出されたものであるが、その機構については Cu-Al-Ni 合金において最も詳しく研究されているので、この節ではこの合金の記憶効果について少し詳しく説明しよう。

#### 3.1. Cu-Al-Ni 合金の結晶構造と格子不変歪

Cu-Al-Ni 合金といっても、ここで問題にするのは Cu-28.0Al-3.9Ni(a/o) 近傍の  $\gamma'$  マルテンサイトの現われる組成領域である。この組成領域では、母相  $\beta_1$  もマルテンサイト相  $\gamma'$  も共に規則格子構造をとっていて、母相は DO<sub>3</sub> 型、マルテンサイト相は Cu<sub>3</sub>Ti 型である<sup>13,17)</sup>。従って、格子の規則性を無視すれば BCC から HCP への変態ということになる。格子不変歪は双晶で、双晶モードとしては  $\{121\}_{\gamma'}$  ( $\{10\bar{1}1\}_H$ )<sup>17)</sup> 双晶と  $\{101\}_{\gamma'}$  ( $\{10\bar{1}2\}_H$ )<sup>18)</sup> 双晶の二つのモードの存在することが分っている。

\* 本解説では濃度は全て原子数の比で表わされている。

\*\* 文献にはしばしば In-Tl および Cu-Mn も熱弾性型として挙げられているが、これらの変態は二次であるとの報告<sup>15,16)</sup>もあり、上記のものは性質が少し異なるように思われる。ただし、In-Tl については一次という説もある<sup>12)</sup>。

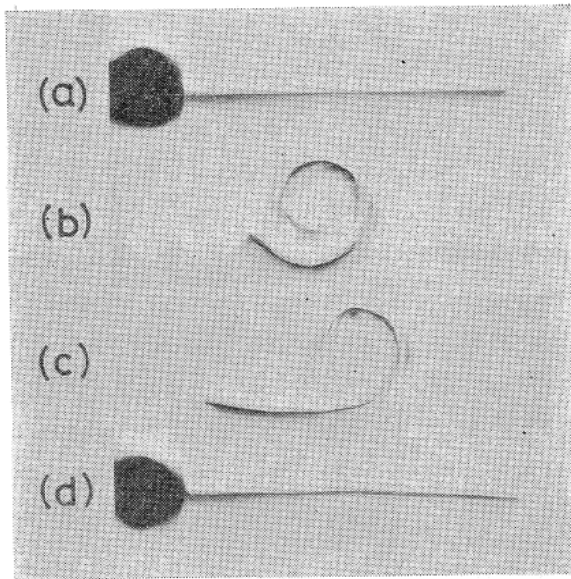


図2 Cu-Al-Ni 合金の記憶効果. (a) 10°C まで冷却し完全にマルテンサイト変態した状態. (b) 同温度で変形. (c) 50°C に加熱. 一部逆変態が認められる. (d) 80°C に加熱. 逆変態は完了し, 形も元に戻っている。

### 3.2. 記憶効果の実験的証拠

Cu-Al-Ni 合金に記憶効果の存在する事実は, 第2図に明瞭に示されている. マルテンサイト変態と記憶効果の関係を明らかにするために, 試料は予め母相  $\beta_1$  の領域で電解研磨をして, 平らな表面を作っておく. このようにしておくと, マルテンサイト変態に伴う表面起伏と色の変化から, その後の処理に伴う試料の状態を容易に知ることが出来る. (a)図は上に述べたように母相で平らな平面を持つリボン状の試料を温度を下げて, 完全にマルテンサイト変態させた状態を示している. この状態で, (b)図のように渦巻き状に変形した後, 少しずつ温度を下げていくと, (c)図のように一部形が回復する. この時, 試料表面を観察すると明らかに一部逆変態を起こしているのが認められた. 更に温度を上げていくと, ついには(b)図に示すように, 完全に元の形を回復した. この時, 試料表面を観察すると逆変態は完了し, 元の平らな平面に戻っているのが認められた. 即ち, この試料は低温で(b)図のように変形を受けたにもかかわらず, 高温相における形を“記憶”していたことになる. この実験では形の回復度を明瞭に示すために, 真直ぐな状態から出発したが, 予め

母相の状態を試料を変形した後, 以上の実験を繰り返せば, 予め変形されたその形に戻り, やはり母相における形状は記憶される. 尚, 第3(a)図で試料は予めマルテンサイト変態を完了しているとしたが, 部分的にマルテンサイト変態した試料に変形を与えても, 同様な記憶効果は認められる. 結局, 以上の観察から記憶効果とは, 完全に, あるいは部分的にマルテンサイト変態した試料において, 変形によって引き起こされた組織上の変化が, 逆変態によって消滅する過程であるということが出来る. しかしながら, ここで一つの疑問が残る. 即ち, 記憶されるのははたして母相の形状だけだろうかという疑問である. 今, 仮りに第3(d)図に示された試料を再び冷却していったら(b)図に示された形を回復するだろうか. 答は否であって, 低温相は記憶されない. 即ち, 逆変態もマルテンサイトの<sup>19)</sup>であるにもかかわらず, こと形状記憶に関しては全く一方通行なのである. この理由は, 母相とマルテンサイト相における変形機構の相異にあるが, それについては次項以下の説明で明らかにされる.

### 3.3. 記憶効果の機構<sup>6)</sup>

記憶効果の大まかな機構は前項で明らかにされた. 次に問題となるのは, 変形によって引き起こされる組織上の変化とは何かということである. 変形によって引き起こされる組織上の変化は, 変態が完了している場合と未完了の場合とで異なるので, 分けて説明する.

第3(a)図は, 変態の完了した試料のマルテンサイト晶の内部を示す偏光顕微鏡写真である. 中央の水平な稜を境とする上下の部分は, 相互に双晶であると同時に variant の関係にある. それぞれのマルテンサイト晶内の多数の平行なスジは, 格子不変歪としての双晶であり, 下のマルテンサイト晶内にある他方向の一本のスジ(↑)は別のモードの双晶と考えられる. この試料に少し曲げ変形を与えると, (b)図のような組織に変る. 明らかに下のマルテンサイト晶内にあった一つの双晶は成長しており, 更にこれと同じモードの双晶がこれと平行に導入されているのが分る. この試料の曲げを更に強めた結

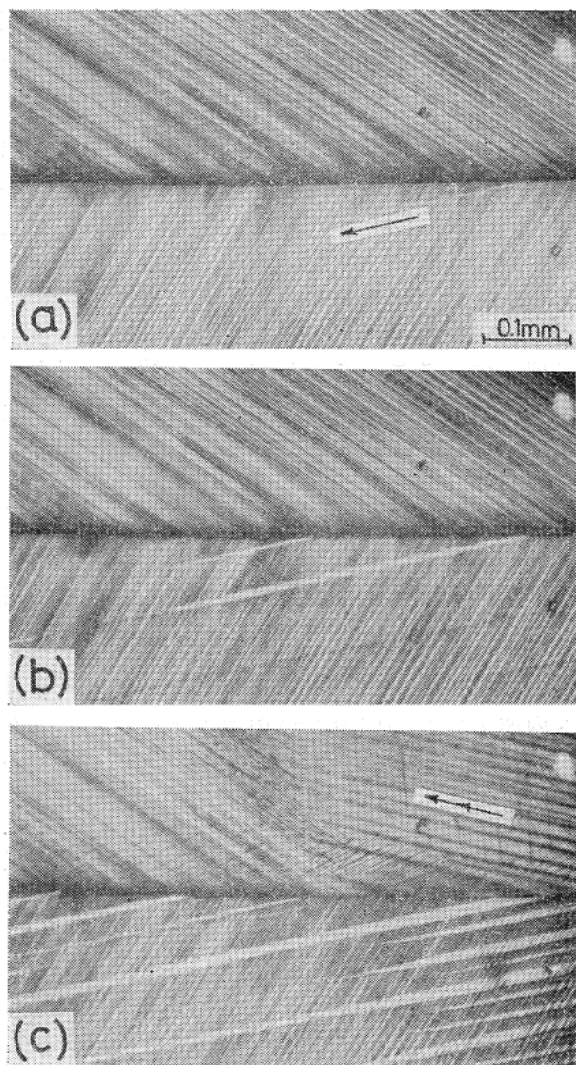


図3  $\gamma'$  Cu-Al-Ni マルテンサイトの曲げ変形に伴う組織上の変化を示す偏光顕微鏡写真。(a) 変形前の組織。(b) 少し変形した後の組織。新しい双晶が下のマルテンサイト晶に導入されている。(c) 更に変形を強めた後の組織<sup>6)</sup>。

果は、(c)図に示されている。この写真からは、(b)図で導入された双晶が更に成長していると同時に、同じモードの双晶が新たに導入されていることがわかる。更に今度は上のマルテンサイト晶内にも新たな双晶(↑)が導入されており、右上隅では元からあった双晶の消えているのが認められる。以上の議論では、変形に伴って現われるスジを迂り帯ではなく双晶として説明しているが、その根拠は二つある。即ち第一に、これらの写真はもともとカラー写真で撮られていて、これらのスジと地の間に色の違い即ち方位の差が認められること、第二にこれらのスジが変形と共に成長していくことからである。こ

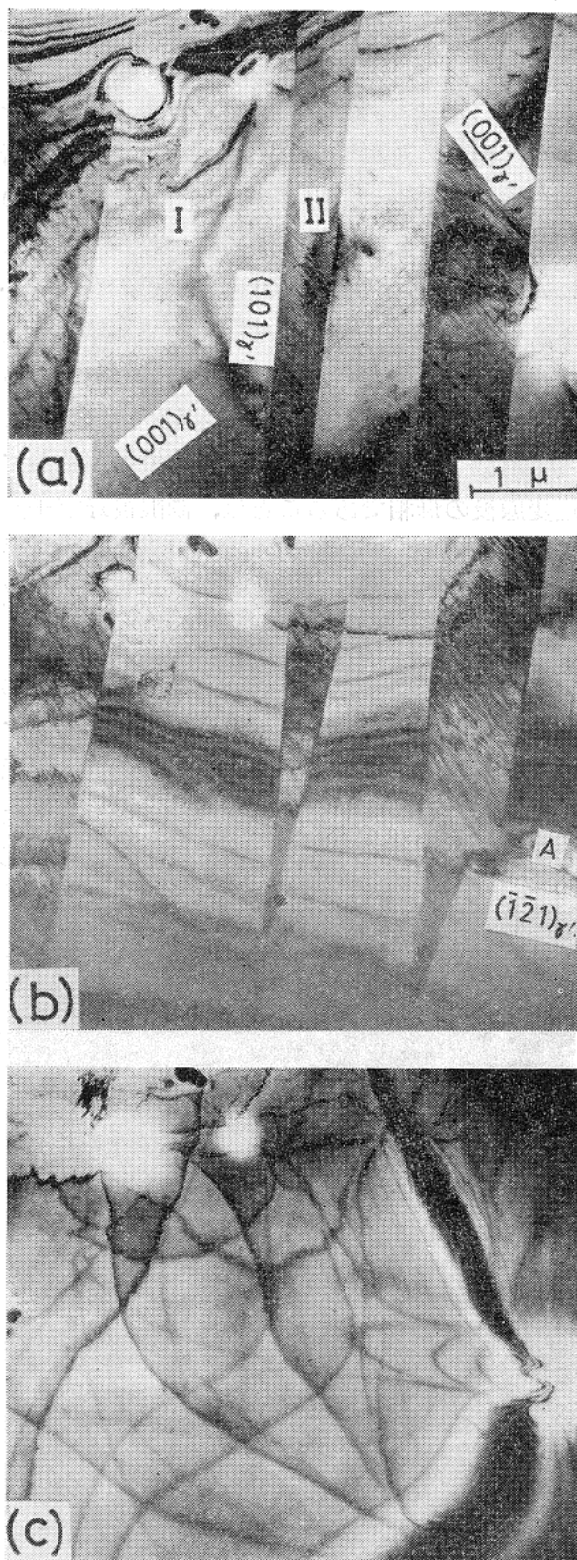


図4  $\gamma'$  Cu-Al-Ni マルテンサイトの变形及びその後の加熱に伴う組織変化を示す電子顕微鏡写真。(a) 変形前の組織。縦のバンドは  $(101)_{\gamma'}$  内部双晶。(b) 変形後の組織。双晶(I)は双晶(II)を食って成長し、A点では新しいモードの双晶が導入されている。(c)  $130^{\circ}\text{C}$  まで加熱したときの組織。逆変態によって双晶は消滅し、完全に母相に戻っている<sup>6)</sup>。



これらの結果は次の電子顕微鏡による観察で更に裏付けされる。第4(a)図は完全にマルテンサイト変態した試料の電子顕微鏡写真で、縦のバンドは  $(101)_r$  双晶である。(b)の写真は同じ場所の変形後の組織で、明らかに(I)の双晶が(II)の双晶を食って成長しているのが分る。と同時にA点では新たに双晶  $(\bar{2}\bar{1}1)_r$  が導入されている。(C)図は、この試料を電顕中で加熱した後の組織を示しており、双晶はそれが加工によって導入されたか否とにかかわらず、逆変態によって消滅しているのが分る。この組織が確かに逆変態後の母相であることは、制限視野電子回折像によって確認されている。以上の実験結果から、マルテンサイト内部での変形モードが双晶変形であることは明らかである。

次に試料が部分的なマルテンサイト変態を起している場合について述べよう。第5(a)図はマルテンサイトが部分的に存在している組織を示している。(b)図はこの試料に曲げ変形を与えた後の組織を示している。この写真より曲げ変形

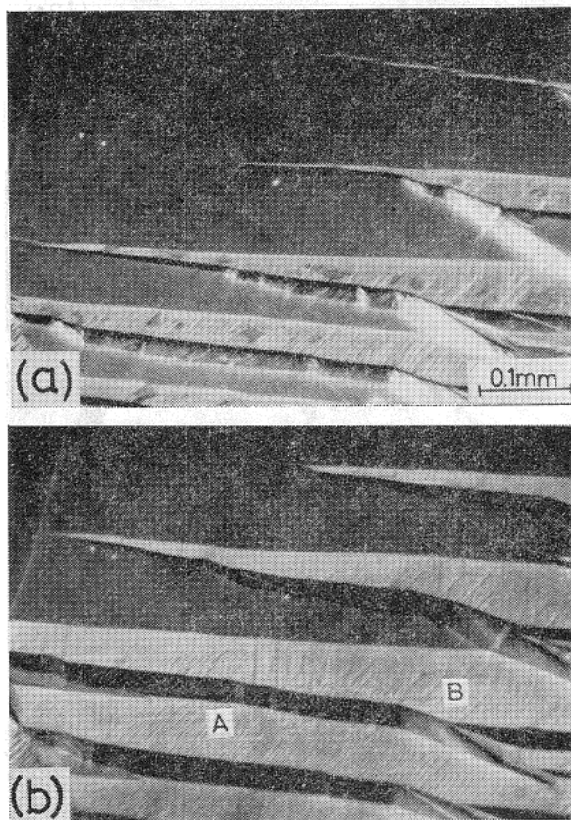


図5 部分的にマルテンサイト変態した試料に曲げ変形を与えた時の組織の変化。(a)変形前の組織。(b)変形後の組織。変形によりマルテンサイト自身が成長している。<sup>6)</sup>

によってマルテンサイト自身が母相を食って成長し、マルテンサイト内部では新たな双晶(例えばA点やB点)の導入されているのが認められる。勿論、応力によってはマルテンサイトが縮小する場合もある。このように応力によってマルテンサイト自身が成長したり縮小したりする現象は熱弾性型マルテンサイト変態の特徴であって、母相とマルテンサイトの境界が整合性を保っていることを示している。結局、以上の観察から、部分的に変態した試料において変形の原因になっているものはマルテンサイト自身の成長或いは収縮と、内部での双晶変形であることが分る。

以上の実験により記憶効果は次のように説明される。部分的に、或は完全にマルテンサイト変態した試料に応力を加えると、マルテンサイト内部ではこの応力を緩和するような方位にある双晶が成長する。もし完全に変態した試料でなければ、このような変化の他にマルテンサイト自身が外部応力を緩和するために成長或は収縮を起す。次に試料を加熱していくと、これらの双晶及びマルテンサイトは、それが応力によって導入されたか否とにかかわらず逆変態によって消滅する。即ち変形の原因となっていたものが取り除かれるために元の形に戻るわけである。ここで大事な点を一つ注意しておきたい、それは本合金の場合、マルテンサイトと母相の境界も双晶の境界も、共にコヒーレントで動き得る境界であるということである。今仮りにいくつかのコヒーレントな境界で囲まれた領域を考えてみよう。変形はこれらの境界が特定の方向に動くことによって進行するが、逆方向に動けば容易に元の方位に(従って元の形に)戻ることが出来る。それではもし変形が転位の運動によって引き起こされているとしたらどうだろうか。この場合に形が元に戻るためには各転位は変形前の状態に可逆的に戻るか、或いは消滅してしまうかのいずれかでなければならないであろう。しかしながら、迂りは一般に非可逆過程であるから、前者の可能性は期待出来ないし、又本実験の場合、加熱はたかだか  $100^{\circ}\text{C}$  以下であるから climb による転位の消滅も期待出来ない

い。以上の考察から、マルテンサイト内での変形モードが双晶であるということと、マルテンサイト変態が熱弾性型であるということが、記憶効果にとって本質的に重要であることが分るのであろう。又先きに述べた記憶効果が、一方通行であるという理由も以上の考察で明らかになったと思う。

では何故このマルテンサイトでは、双晶変形が迂りに優先するのかというのが次の問題になるが、この点はマルテンサイトの構造が格子の規則性を無視すれば HCP であるということと、マルテンサイトが規則格子構造をとっているということから説明されている。興味のある方は原論文<sup>6)</sup>を参照していただきたい。

#### 4. 記憶効果を示す材料の条件と他の合金における記憶効果

以上の考察に基づいて、記憶効果を示す材料の基本的条件を筆者達は次のように考えている<sup>4,6)</sup>。

- i) マルテンサイト変態は熱弾性型である。
- ii) マルテンサイトの格子不変歪は双晶である。

これらは勿論完全に元の形に戻るための条件であって、これらの条件が緩和されれば、部分的にしか戻らないことになる。このほかに次の二つの条件を補足的な条件として重視している。

- iii) 母相及びマルテンサイトは規則格子構造をとっている。
- iv) マルテンサイトは格子の規則性を無視すれば HCP である。

後者二つはかならずしも必要条件ではないが、iii) は双晶変形を迂りに優先させる点<sup>6)</sup>と変態の可逆性を完全にする<sup>20)</sup>という意味で重要な因子と考えられ、iv) は双晶変形を起し易くするという意味で、記憶効果に有利な条件と考えられる<sup>6)</sup>。

次にこれまで記憶効果を示す材料として報告されているものと上の条件の比較を行ってみよう。ただしここでは完全な記憶効果を示すもののみを取り上げる\*。完全に元の形を回復するからこそ興味を持たれる訳であるし、又応用の

可能性という点でもこの種のものに限られるであろう。

① Ti-Ni: i)~iii)を満たしている<sup>14,27)</sup>。iv)の結晶構造に関しては異論が多い<sup>28-31)</sup>が、筆者等は HCP が歪んだ構造と考えている<sup>27)</sup>。

② Au-47.5 Cd: i)~iv)全ての条件を満たしている<sup>3,32,33)</sup>。

③ Fe-24.3 Pt<sup>26)</sup>: i)~iv)を満たしている<sup>26,34)</sup>。Wayman<sup>26)</sup>によれば、焼入れ速度を速くして不規則状態にすれば、非熱弾性型になって記憶効果も示さないという。筆者等の主張している iii)の重要性と合致し、大変興味深い。

④ Cu-41 Zn<sup>26)</sup>: i)と iii)は満たしている<sup>12,35)</sup>。この合金は Zn 濃度によって結晶構造が変る可能性があるが、丁度この組成での構造及び内部組織は調べられていない。Cu-39Zn は記憶効果を示さないという<sup>26)</sup>。

⑤ Cu-50Zn-25Au<sup>36)</sup>: 逆変態による形状の回復は9割程度で、厳密には完全ではない。マルテンサイト相は二種類の結晶構造のものが混在しているという。その中の一つは i)~iv)の条件を満たしているようである。

⑥ Ni-36.8Al<sup>37)</sup>: この合金の記憶効果はマルテンサイトの逆変態とは関係がないという。しかしながら、元の形に戻るための駆動力(driving force)については何の説明も与えられていない。又結晶構造及び内部欠陥についても未だ充分明らかにされていない。

上に掲げた諸条件の正当性については、更に厳密な実験との比較が必要と思われるが、典型的な例についてはこれらの条件がほぼ満たされていることが、上の諸例で理解されたと思う。尚中西達<sup>36)</sup>は同じ問題を弾性定数の異方性という観点から考察を行っている。即ち、彼等によれば記憶効果や次節で述べる擬弾性的性質は、異方性  $A=C_{44}/1/2(C_{11}-C_{12})$  が変態点近傍で非常に大きくなる材料に特有な現象と考えている

\* 部分的に形が回復する例としては次のような報告がある: Cu-25Al,<sup>21,22)</sup> In-20Tl,<sup>23)</sup> Fe-30Ni,<sup>24)</sup> Co-Ni,<sup>25)</sup> Co,<sup>25)</sup> Ti,<sup>25)</sup> Zr.<sup>25)</sup> この中 Ti については筆者等も実験を行ってみたが、記憶効果の存在は確認されなかった。Fe-Ni についても記憶効果はないという報告がある<sup>26)</sup>。

が、詳細については原論文を参照していただきたい。

5. 記憶効果と擬弾性的性質

部分的にあるいは完全にマルテンサイト変態した Cu-Al-Ni 合金が記憶効果を示すことは 3 節で述べたが、 $M_s$  点より少し上の温度でこの試料を変形しても、応力をはずすとゴムのように元の形に戻ってしまうことが比較的以前から知られていた<sup>38)</sup>。この現象は第 6 図の曲げ応

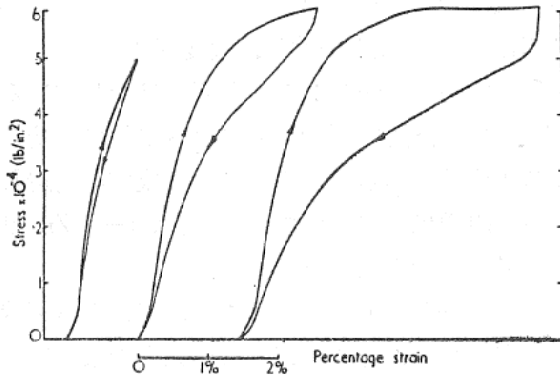


図 6 Cu-Al-Ni 合金の曲げ応力に伴う応力-歪曲線図。<sup>38)</sup>

力に対する応力-歪曲線図に明瞭に示されており、この時の変形の原因が応力によって誘起されたマルテンサイト変態であることも分っている。第 6 図に示されているように、応力-歪曲線図の上でヒステリシスを伴いながら、応力をはずすと元に戻ってしまう性質は一般に擬弾性的性質と呼ばれる。これには機構的に二つの場合があって、上の場合のように応力誘起によるマルテンサイト変態が原因となっている場合は superelastic<sup>10)</sup> な性質と呼ばれ、もう一つは ferroelastic<sup>7)</sup> な性質と呼ばれるが、後者については後に説明する。superelastic な性質を示す材料として今日知られているものには、Cu-Al-Ni の他、Ti-Ni,<sup>39,40)</sup> Cu-Zn-Au,<sup>36)</sup> Cu-Zn-Si,<sup>41)</sup> Cu-Zn-Sn<sup>41)</sup> 等が知られている。この性質については Pops が Cu-Zn-Si について興味ある実験を行っているので、第 7 図に引用した。(a) 図は試験温度と応力-歪曲線図の関係を示している。この図で見かけ上の降伏点はマルテンサイト変態の開始応力に対応する。(b) 図はこの応力と温度の関係を示しているが、

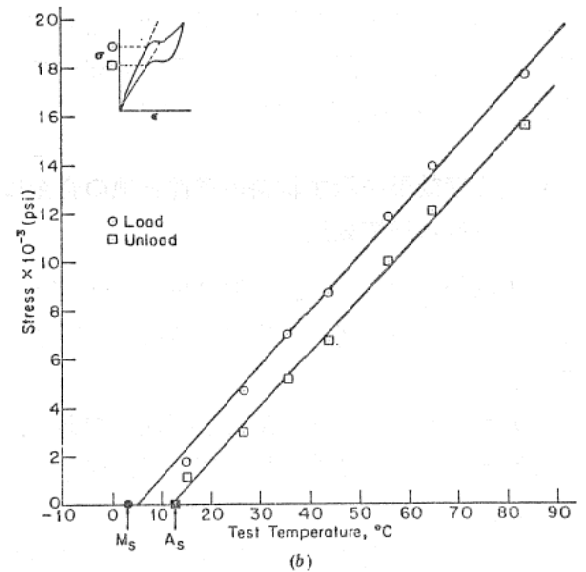
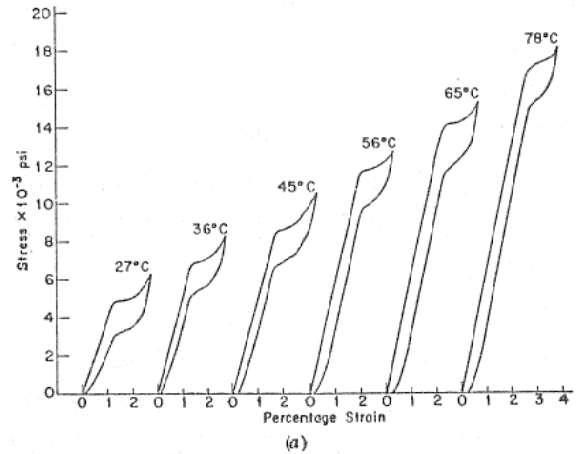


図 7 Cu-Zn-Si 合金の引張特性に対する温度の影響。(a) 各温度に対する応力-歪曲線図。(b) 試験温度の変化に伴うマルテンサイト誘起応力の変化。<sup>41)</sup>

両者の間には  $M_s$  点を通る直線関係が認められる。

上に挙げた Cu-Al-Ni, Ti-Ni, Cu-Zn-Au 等が記憶効果と superelastic な性質を兼ね備えていることから、両者が無関係でないことは容易に推察されるが、両者の関係は第 8 図のようにまとめられる\*。即ち、斜線を施した領域では、応力によってマルテンサイトが誘起されてもこの温度でマルテンサイトは安定でない

\* このようなまとめ方は Pops<sup>41)</sup> と中西達<sup>36)</sup> によって行われたものであるが、これらの著者とは言葉の使い方が少し異なるので注意を要する。第 8 図に現われる術語は上に説明したのと同じで、最初の命名者のオリジナリティーを尊重した名前になっている。

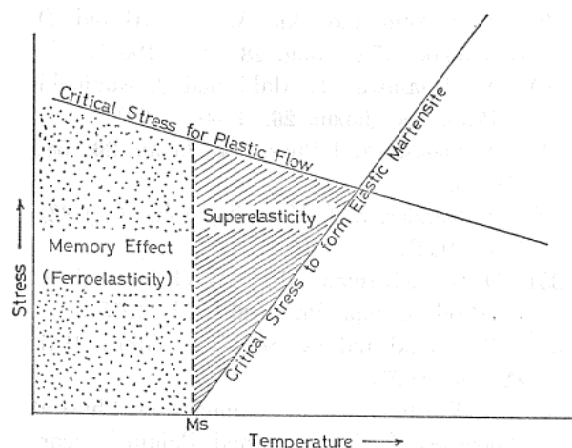


図8 Superelastic な性質と記憶効果の存在領域を示す模式図。

めに、応力はずすとマルテンサイトは消滅してしまう。それに反し、斑点を施した領域ではマルテンサイト及び双晶は安定なため、温度を上げて逆変態させなければ消滅しない訳である。

ferroelastic な性質は Au-47.5 Cd<sup>3,44)</sup>及び、In-Tl<sup>42,43)</sup> 合金においてのみ見出されている性質で熱弾性型マルテンサイト変態に共通な性質とは言えない。これらの性質は完全にマルテンサイト変態した状態で現われ、応力を加えるとマルテンサイト内の双晶境界が移動することによって変形が進むが、応力はずすと双晶境界が元の位置に戻ってしまうために元の形に戻ってしまうとされている。しかしながら、応力はずすと何故双晶境界が元の位置に戻るのか、その復元力の原因は明らかにされていない。特に Au-47.5 Cd 合金の場合事情は複雑である。この合金では同じ実験条件の下にありながら、材料の履歴如何により記憶効果を示したり或は ferroelastic な性質を示したりする。即ち変態後、直ちに実験を行えば記憶効果を示すが、変態後2日くらい試料を室温に保持した後実験を行うと、ferroelastic な性質を示すようになる<sup>3,44)</sup>。ferroelastic な性質を持つようになった試料は安定化されたという。安定化の本質が何であるのか今のところ明らかでないが、空孔の拡散と関係があるように思われる<sup>45)</sup>。

## 6. 今後の応用

熱弾性型マルテンサイト変態の今後の応用の

可能性は記憶効果の応用と擬弾性の応用に分けられる。記憶効果の応用、中でも Ti-Ni 合金については既に米国で具体的な応用研究が行われており、その一つは人工衛星のアンテナであるといわれている<sup>46)</sup>。他の数多くの応用については文献<sup>47)</sup>を参照していただきたい。擬弾性の応用としては、バネ材としての応用と耐振合金としての応用が考えられる。擬弾性による回復可能な伸びとして、Cu-Al-Ni 合金については4%<sup>38)</sup>、Cu-Zn-Si 合金<sup>41)</sup>については15%にも及ぶ伸びが報告されている。実用のバネ材として最も代表的な Cu-Be 合金における0.5%程度の伸びと比較していただいたら、これらの値が如何に大きいか理解されるだろう。したがって、擬弾性を示す合金は特殊用途のバネ材としての利用が考えられる。耐振合金としての応用については、杉本氏が本誌で詳しく述べられるであろう。

以上の記述は、紙数の制限もあって、極く大雑把なものにならざるを得なかった。しかし、記憶効果ならびに擬弾性的性質の何であるかは知って頂けたと思う。この小稿が、それらの性質を利用した新材料の開発に役立つならば幸である。

## 参考文献

- 1) F. E. Wang, W. J. Buehler and S. J. Pickart J. appl. Phys. **36**, 3232 (1965).
- 2) C. M. Wayman, Private communication.
- 3) L. C. Chang and T. A. Read, Trans. AIME, **189**, 47 (1951).
- 4) K. Otsuka and K. Shimizu, Scripta Met. **4**, 469 (1970).
- 5) K. Oishi, and L. C. Brown, Met, Trans, **2**, 1971 (1971)
- 6) K. Otsuka, Jap. J. appl. Phys. **10**, 571 (1971).
- 7) D. S. Lieberman, in ASM Seminar on "Phase Transformations," Detroit, 1968.
- 8) R. W. Cahn, Il Nuovo Cimento (Suppl.), **10**, 350 (1953).
- 9) G. V. Kurdjumov and L. G. Khandros, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **66**, 211 (1949).
- 10) C. S. Barrett and T. B. Massalski, Structure of Metals 3rd ed. (McGraw-Hill, Inc. 1966).
- 11) G. V. Kurdjumov, J. Iron and Steel Inst. **195**, 26 (1960).



- 12) H. Pops and T. B. Massalski, *Trans. AIME*, **230**, 1662 (1964).
- 13) M. J. Duggin and W.A. Rachinger, *Acta Met.* **12**, 529 (1964).
- 14) K. Otsuka, T. Sawamura, K. Shimizu and C. M. Wayman, To be published in *Met. Trans.* (1971).
- 15) L. Guttman, *Trans. AIME*, **188**, 1472 (1950).
- 16) D. E. Bromley, Admiralty Materials Laboratory, Holton Heath, Dorset (1966).
- 17) K. Otsuka and K. Shimizu, *Jap. J. appl. Phys.* **8**, 1196 (1969).
- 18) K. Otsuka and K. Shimizu, *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 804 (1970).
- 19) J. W. Christian, *Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Pergamon Press, 1965).
- 20) 大塚, 第68回 春期日本金属学会にて発表 (1971).
- 21) A. Nagasawa and K. Kawachi, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 296 (1971).
- 22) H. Okamoto, K. Shimizu and K. Otsuka, unpublished work.
- 23) A. Nagasawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 1200 (1971).
- 24) A. Nagasawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 1505 (1971).
- 25) 永沢, 日本金属学会会報, 第10巻 第1号, 47頁 (1971).
- 26) C. M. Wayman, To be published in *Scripta Met.* (1971).
- 27) K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimizu, *Phys. Stat. Sol. (a)* **5**, 457 (1971).
- 28) D. P. Dautovich and G. R. Purdy, *Can. metall. Quart.* **4**, 129 (1965).
- 29) M. J. Marcinkowski, A. S. Sastri and D. Koskimaki, *Phil. Mag.* **18**, 945 (1968).
- 30) A. Nagasawa, T. Maki and J. Kakinoki, *J. Phys. Soc. Japan*, **26**, 1560 (1969).
- 31) A. Nagasawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 587 (1971).
- 32) A. ölander, *Z. f. Kristallographie (A)* **83**, 145 (1932).
- 33) D. S. Lieberman, M. S. Wechsler and T. A. Read, *J. appl. Phys.* **26**, 473 (1955).
- 34) T. Tadaki and K. Shimizu, *Trans. JIM*, **11**, 44 (1970).
- 35) H. Warlimont, in "Seminar on Physical Properties of Martensite and Bainite", Scarborough, 1965.
- 36) 村上, 中西, 可知, 三浦, 第68回 春期日本金属学会にて発表 (1971).
- 37) K. Enami and S. Nenno, *Met. Trans.* **2**, 1487 (1971).
- 38) W. A. Rachinger, *Brit. J. appl. Phys.* **9**, 250 (1958).
- 39) 竹内, 本間, 鈴木, 山崎, 第59回 秋期日本金属学会にて発表 (1966).
- 40) R. J. Wasilewski, *Scripta Met.* **5**, 127 (1971).
- 41) H. Pops, *Met. Trans.* **1**, 251 (1970).
- 42) M. W. Burkart and T. A. Read, *Trans. AIME*, **197**, 1516 (1953).
- 43) Z. S. Basinski and J. W. Christian, *Acta Met.* **2**, 148 (1954).
- 44) H. K. Birnbaum and T. A. Read, *Trans. AIME*, **218**, 662 (1960).
- 45) D. S. Lieberman, Private communication.
- 46) *Iron Age*, 98 (May, 1969).
- 47) H. J. Wagner, C. M. Jackson, *Materials Eng.* 28 (October, 1969).