

Ti-Ni系形状記憶合金の研究と開発経緯*

宮崎 修一**

1. はじめに

Ti-Ni合金が形状記憶効果を示すことが1963年に論文発表されてから⁽¹⁾, 特異で有用な性質の故に多くの基礎研究と材料開発が行われてきた。しかしながら, 著者らが1981年にTi-Ni合金で超弾性を初めて実現し⁽²⁾, 翌年, 熱処理条件と形状記憶特性の関係を明確に示す⁽³⁾までの約20年間は, 組織制御と特性改善の方法を確立できず, 謎に包まれた材料であった。

他の形状記憶合金では鉄鋼と同様に, 高温の単相領域で溶体化処理をしてから急冷処理を行うことが基本の熱処理条件である。しかし, Ti-Ni合金は冷間加工後に溶体化処理しても, 再結晶を起こさない中間温度で焼鈍しても, マルテンサイト(M)変態と形状記憶効果が現れる。このことは, 通常の金属材料と同じく, 内部組織の調整を可能にする。内部組織には, 平衡相のTi₂NiやTiNi₃の他に, 平衡状態図には存在しない準安定相のTi₃Ni₄が現れる。

加工時に導入された転位やTi₃Ni₄析出物が含まれる内部組織では, 後に示すように単斜構造となるM変態に先立ち, 菱面体構造のRhombohedral(R)相が現れることがある。R相は透過型電子顕微鏡で観察中に消えたり現れたりすることもある。これは変態温度ヒステリシスが, M変態では30 K程度であるのに対して1-3 Kと小さいため, 電子線による加熱で逆変態により消えたり, 電子線が当たらない内に冷却されて再度現れるためで, 不思議なものであった。このため, M変態の権威の大先輩が, Ti-Niには近寄りたくなかったと言われるのを聞いたことがある。

このR相変態は, M変態の前駆現象であると思われたこ

ともあった。しかし, R相変態が起こらず, 母相から直接M変態することもある。また, R相の素性についても不明で, どういう内部組織の場合にR相が現れるかが全く把握されていなかった。転位組織やTi₃Ni₄を含むTi-Ni合金ではR相変態が現れ, M変態と同様, 形状記憶効果と超弾性を示すことが分かってきた⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。その結果, R相変態も無拡散, 格子変形, 表面起伏で特徴づけられるM型変態であることが認識されるようになり, R相変態とM変態は明確に区別して研究されるようになった。この過程で, Ti-Ni合金の基本特性は十分に理解されるようになっていった⁽⁸⁾⁻⁽⁹⁾。

本稿では, Ti-Ni合金の形状記憶効果発現の経緯から始め, 基本特性を説明した後, R相変態に焦点を当て, 研究と開発の経緯を紹介したい。

2. 形状記憶効果発現の経緯

まず, Ti-Ni合金の発見の経緯は誰もが興味ある話題であるが, この材料の専門家を含めて意外と知られていないため紹介してみたい。Ti-Ni合金における形状記憶効果は, 米国海軍兵器研究所(Naval Ordnance Laboratory(NOL))で1961年に発見された。後日, 材料名のNiTiと研究所のNOLをつないでNITINOLと名付けられる。発見に至る経緯は, 以下の通りである⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。William J. Buehler博士が, 1958年から対潜水艦攻撃用ミサイルの開発プログラムの一員として参加し, ミサイルが大気圏に再突入する際に, 最高温度になる先端部に使える合金材料を求めている。耐熱性に優れた金属間化合物に思い至り, Max Hansenの二元系合金状態図(1958年印刷版)を国会図書館で一週間かけて調べた。中間相が成分元素の融点より高くなる約60の合金を見出し, 諸

* 2012年3月28日, 横浜国立大学常盤台キャンパスにおける第150回本会春期大会において講演

** 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)

Research and Development of Ti-Ni-base Shape Memory Alloys; Shuichi Miyazaki (Division of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba)

Keywords: *shape memory effect, superelasticity, martensitic transformation, Ti-Ni alloy, rhombohedral phase*

2012年1月20日受理

々の理由から12の合金に絞り込んだ。注目した特性は、融点、耐衝撃性、耐酸化性等であるが、特に耐衝撃性を調べるために、アーク溶解で作製したボタン状铸塊をハンマーでたたいて判定した。その結果、等原子比組成の Ti-Ni が最も靱性に富むことが分かり、さらに詳しく調べるようになった。

冷間圧延と線引き加工に中間焼鈍を挟むと、それぞれ板材と線材の作製ができた。線引き加工で線材の長さが伸びるが、中間焼鈍を施すと長さが減少することに気がつき、形状記憶効果の発現に接した瞬間があったが、当時は関心を引き付けられるには至らなかった。

1959年になって、室温付近で音響減衰が顕著に変化する驚くべき現象を発見した。アーク溶解炉で铸込んだ棒状試料を6本用意し、減衰特性を手取り早く調べる方法として、冷えた試料をコンクリートの床に落とすと、鉛を落としたような鈍い音がした。しかし、他の温かい試料を落とすと鐘のように鳴り響いた。そこで、まだ温かい試料を水で冷やしてから落とすと、鈍い音を出した。さらにこの冷やした棒を沸騰水に入れて加熱し、床に落とすと再び鐘のように鳴り響いた。温度のわずかな変化により結晶構造が変わることで、音響特性が変化することに思い至った。

進行中のプロジェクトの成果を審査する研究所経営会議が1961年に開催されることになった。Buehler 博士は約 0.25 mm 厚さの長い Ti-Ni 薄板を作製し、アコーディオンのように曲げた。それを伸ばしたり縮めたりして大変形を繰り返しても破断しないことを示すためである。彼自身は当日出席できないため、Raymond C. Wiley 助手に発表を託した。発表中に試料を会場に回覧していると、技術担当副所長の一人 David Muzzey 博士がパイプ用ライターの火を試料に近づけた。会場全員の驚いたことに、縮んでいた試料が伸びて、形状記憶効果が発見された。

以上の発見の実話は、長年研究してきた著者にも7-8年前に文献(10)に出会って分かったことである。Buehler 博士自身によると、以上の研究開発の経過を考えると、Ti-Ni 合金の発見は、よく誤解されるように Accidental Discovery ではなく、むしろ Planned Discovery であると述べている。別の表現では、Serendipity という言葉でも納得できると言う(12)。

上述した NOL における Ti-Ni 合金の誕生と開発の秘話については、小岩昌宏京大名誉教授が最近著された解説に詳しくまとめ、興味深い読み物になっているので一読されたい(11)。

3. マルテンサイト変態と R 相変態の特徴

Ti-Ni 合金に現れる2つのマルテンサイト(M)型変態として、単斜構造の M 相と菱面体構造の R 相について結晶学的な特徴を説明する。高温で安定な B2 構造の母相との関係を示すと、それぞれ図1と図2になる。

図1(a)に示す B2 構造の単位胞4つを図1(b)に描いてあり、図1(c)の単斜構造の M 相単位胞1つがあった場所も図

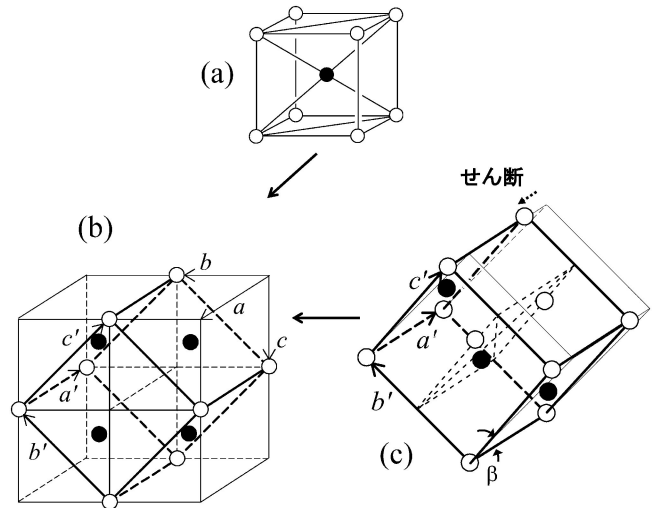


図1 母相とマルテンサイト相の結晶構造と格子対応。

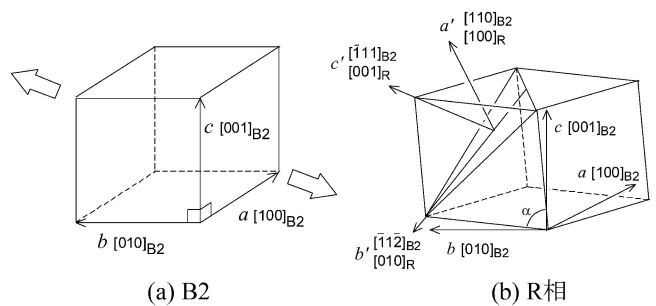


図2 母相と R 相の結晶構造と格子対応。

1(b)に示している。母相の座標系は a, b, c の軸で表わしている。図1(b)から、母相と M 相の12の格子対応の内の1つが、以下になることが分かる。

$$\begin{aligned} [\bar{1} 0 0]_{B2} &- [1 0 0]_M \\ [0 1 \bar{1}]_{B2} &- [0 1 0]_M \\ [0 \bar{1} \bar{1}]_{B2} &- [0 0 1]_M \end{aligned}$$

この格子対応を用いて、M 相座標表示から B2 相座標表示への座標変換マトリックス R は以下のように求まる。

$$R = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 0 & -1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

また、M 変態したことで生ずる格子変形は、図1(b)の a', b', c' が張る座標系においては以下のマトリックス T' で表せる。

$$T' = \begin{bmatrix} 1 & 0 & g \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a/a_0 & 0 & 0 \\ 0 & b/\sqrt{2}a_0 & 0 \\ 0 & 0 & c'/\sqrt{2}a_0 \end{bmatrix}$$

右辺の第二マトリックスは、B2 格子から単斜格子へ歪ませる過程において、まず斜方格子に歪ませるための変形マトリックスであり、第一マトリックスは斜方格子を傾斜させ単斜格子にするためのせん断変形を表している。

B2 格子の格子定数 (a_0) とマルテンサイト相の格子定数 (a, b, c, β) は一例として以下のようなになる(13)(14)。

$a_0=0.3015$ nm, $a=0.2889$ nm, $b=0.4121$ nm, $c=0.4622$ nm, $\beta=96.8^\circ$

また、斜方格子の格子定数(a, b, c')の内、 a と b は上と同じであるが、 $c'=c \sin \beta$ である。また、せん断歪みは $g=1/\tan \beta$ である。

次に、格子変形マトリックス T' を母相座標系で表示した格子変形マトリックス T は、 $T=RT'R'$ で求まる。ここで、 R' は R の転置マトリックスである。B2 格子中の任意のベクトルを x とし、変態後に x' に変形したとすると、 $x'=Tx$ で求められる。すると、変態による x 方向の歪み ε が $\varepsilon=(|x'| - |x|)/|x|$ で求まる。この歪みを各方位で計算して標準三角形に%表示したのが図3(a)である。

R 相変態の場合も同様に考えることができる⁽⁷⁾。図2に B2 相と R 相の単位格子を描いてある。R 相は B2 格子を $[\bar{1} 1 1]$ と $[1 \bar{1} \bar{1}]$ の方向に伸ばすことでできあがる。R 相の各辺の長さは B2 相と同じく a_0 であるが、角度 α は 90° より小さい。図2(b)から両相間の4つの格子対応の内の1つは、以下のようになることが分かる。

$$\begin{aligned} [1 1 0]_{B2} &- [1 0 0]_R \\ [\bar{1} 1 \bar{2}]_{B2} &- [0 1 0]_R \\ [\bar{1} 1 1]_{B2} &- [0 0 1]_R \end{aligned}$$

R 相座標系から B2 相座標系への座標変換マトリックスは以下のようになる。

$$R = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{3} \\ 0 & -2/\sqrt{6} & 1/\sqrt{3} \end{bmatrix}$$

図2(b)の変態前の a', b', c' が張る座標系で表した変形マトリックス T' は以下のようになる。

$$T' = \begin{bmatrix} \sqrt{2} \sin(\alpha/2) & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} \sin(\alpha/2) & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3-4 \sin^2(\alpha/2)} \end{bmatrix}$$

これを用いて、B2 相座標系における変形マトリックス T は、 $T=RT'R'$ で求まる。ここでは、R 相の格子定数として α が含まれている。

α は温度とともに減少するから、R 相変態による歪みも温度依存性を示すことになる。方位依存性を求めるには、特定の温度に固定して示す必要がある。R 相変態開始温度 (R_{Ms})から 35 K 低い温度の α を与えて計算した結果が図3(b)である。最大歪みは $[\bar{1} 1 1]$ 方向に現れ、約1%である。これ

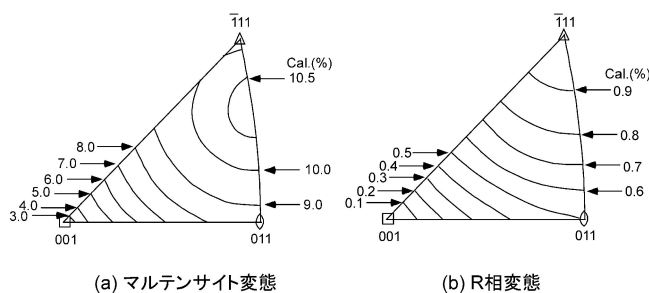


図3 変態歪みの方位依存性。

は、M 変態歪みの 1/10程度と小さい。このことは、M 変態の温度ヒステリシスが約 30 K であるのに対して、R 相変態の場合は 1-3 K と小さくなる理由の一つである。変態歪みが小さく温度ヒステリシスも小さいため、高感度の温度制御が可能になると共に、疲労劣化も起こりにくくなり、R 相変態を用いたデバイスは家電製品等に実用化されている。

4. R 相変態出現の条件

等原子比組成より Ni 濃度が多い Ti-51 mol%Ni 合金を例にすると、1273 K で溶体化処理を施すと、図4に示すように内部組織のない B2 単相状態が得られる。温度を下げると M 相が現れ、加熱すると逆変態により B2 相に戻る。同じ組成の試料に、冷間加工後、再結晶温度以下の 673 K で焼鈍処理を施すと、図5のように再配列した転位と Ti_3Ni_4 析出物を含む内部組織が現れる。電子回折図形から、基本回折斑点の周りに小さな斑点が見える。単頭矢印は 011^* の 1/3 の位置にある回折斑点を示し、R 相が存在することを示している。二重頭矢印はそれ以外の斑点を示し、 Ti_3Ni_4 析出物からの回折である。

また、同じ組成の試料を溶体化処理により転位を消した後、673 K で時効処理すると、 Ti_3Ni_4 だけの内部組織を形成す

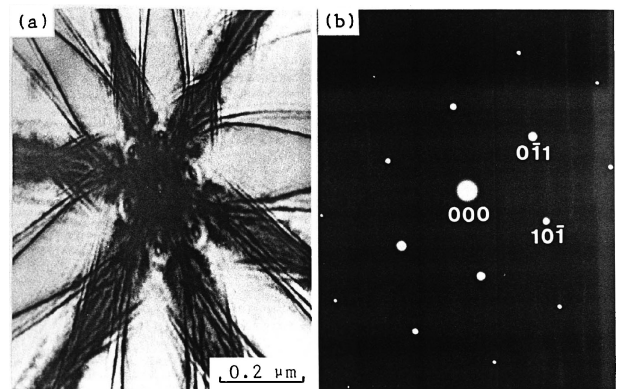


図4 Ti-51 mol%Ni 溶体化処理材の内部組織と電子回折図形。

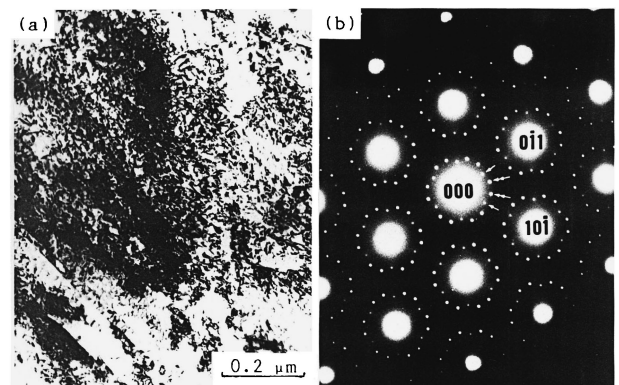


図5 Ti-51 mol%Ni 焼鈍処理材の内部組織と電子回折図形。

る。等原子比組成の場合には、冷間加工後の試料を溶体化処理せずに、673 K で熱処理すれば、 Ti_3Ni_4 析出物の含まれていない転位組織を形成する。これらいずれの試料でも、R 相が現れる。R 相が現れる場合は、変態は2段階で起こり、変態挙動が複雑になる⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。

転位も Ti_3Ni_4 析出物も M 変態温度を低下させる効果がある。これは転位も析出物も、弾性拘束により周辺での歪みの発生を抑える効果があるためである。しかし、この影響は相により異なり、R 相の場合は変態歪みが小さいため影響は少ない。変態歪みが大きい M 変態では影響は大きい。その結果、M 変態温度は低下しても、R 相変態温度は余り低下しないため、相対的に R 相変態温度が高くなる。この結果、冷却中に B2-R-M の二段階変態が現れる。R 相変態温度が低くなると、B2-M の一段階の変態になる。すなわち、R 相出現のためには、M 変態温度を下げれば良いことになる。

M 変態温度を下げる因子としては、以下のものが挙げられる⁽⁵⁾。(1) Ni 濃度の増加、(2) Ti_3Ni_4 析出物(時効により形成)、(3) 高密度の転位組織(冷間加工後に中間温度で焼鈍)、(4) 第三元素の添加等。この内、(1)は 1 mol% Ni 当たり 100 K 程度低下させる効果があるが、M 変態温度も R 相変態温度も同程度に低下するため、R 相変態はいくら冷却しても現れない。(2)と(3)は前述のように、力学的効果であり、変態歪みの小さい R 相変態には影響が少ない。その結果、R 相変態が出現する。(4)については、ほとんどの第三元素は両方の変態温度を下げる。しかし、Fe や Al などでは、M 変態温度により強い効果があるため、R 相変態が現れる。結論として、R 相変態温度よりも M 相変態温度を大きく下げることのある因子が作用すれば、R 相変態が出現することになる。

Ti-Ni の主要構成元素である Ti は高温で活性であり、容易に坩堝と反応して炭化物等を形成し、また、雰囲気に含まれる酸素と反応しては酸化物を作る。これらの化合物が形成すると、マトリックスの組成が変化し、変態温度が変わる原因にもなる。さらに、 Ti_3Ni_4 と同じく、力学的な効果で変態を抑えるため、変態温度が下がる。ブリッジマン法などで単結晶の作製を試みても、坩堝と反応して純度の高い結晶ができないため⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、単結晶を用いた本格的な基礎研究は、歪み焼鈍法で 5 cm 程度の大きさの単結晶作製に成功した 1984 年からである⁽²¹⁾。晶癖面の決定、変態歪みの方位依存性、形状記憶効果の機構等の基本情報は M 変態⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾と R 相変態⁽⁶⁾⁽⁷⁾の両方で確立された。

5. 二段階変態による変形挙動

前述のように、M 変態と R 相変態は、いずれも M 型変態であり、形状記憶効果と超弾性を示すことになる。両相が出現する場合は、二段階の変態が起こるため変形挙動も二段階で起こる。応力-歪み曲線の形は変形温度に応じて多様に変化する。

図 6 には、変形温度 (T) により分類した 6 つの型の応力-歪み曲線の模式図を示している⁽⁵⁾。 σ_R および σ_M は、それ

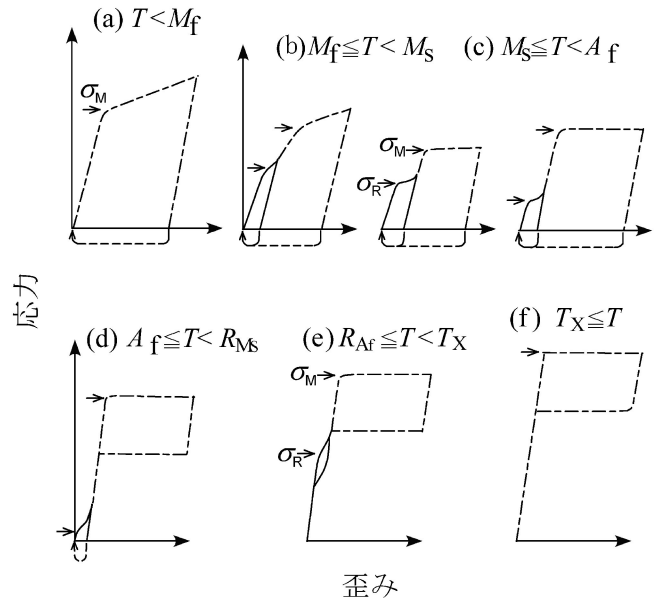


図 6 二段階変態を示す時の応力-歪み曲線の温度依存性を示す模式図。

ぞれ R 相および M 相の兄弟晶の再配列応力(それぞれの温度範囲は、 $T < R_{Ms}$ および $T < M_s$)または変態誘起応力(それぞれ、 $R_{Ms} \leq T$ および $M_s \leq T$)である。ここで、 M_s と R_{Ms} はそれぞれ M 変態と R 相変態の開始温度である。 σ_M は M_s まで温度が上がる間低下し続け、 σ_R は R_{Ms} まで温度が上がる間低下を続ける。この温度範囲では、いずれの場合も、変形はそれぞれの相内で兄弟晶の再配列により起こる。これは双晶界面の移動であるため、変形応力は通常の負の温度依存性を示す。

応力誘起変態により変形が起こるようになると、M 変態では図 6(c)のように温度の上昇と共に σ_M は増加し始める。一方、 σ_R は R_{Ms} までは依然として低下し続ける。さらに温度が上昇すると、図 6(d)に見られるように、温度は A_f よりも高くなるため、M 変態の場合は除荷で逆変態し、超弾性が現れる。さらに温度が上昇し、図 6(e)の温度範囲となると、M 変態も R 相変態も逆変態終了温度(それぞれ A_f および R_{Af})以上であるため、母相から応力誘起により R 相が生成し、さらに R 相から M 相が応力誘起し、除荷で逆変態することで二段階の超弾性が現れる。図 6(f)の温度では、R 相の誘起応力 σ_R が M 相誘起応力 σ_M よりも高くなるため、M 変態のみによる一段階の超弾性になる。

6. 超弾性発現、形状記憶効果安定化、実用化

前述のように転位と Ti_3Ni_4 析出物を利用した内部組織を制御できるようになって初めて、Ti-Ni 合金で超弾性を示すことに成功した⁽³⁾⁽⁹⁾。Ti-Ni 合金が形状記憶効果を示すことが 1961 年に発見されてから、20 年後に超弾性が現れたことになる。この技術は同時に、形状記憶効果を極めて安定化する効果もあった。800 MPa の応力を加えても、ほぼ完全に

超弾性的に形状回復する特性が実現できた⁽⁹⁾。これを形状記憶効果に使うと、800 MPaの回復力を示すことになり、繰り返し機能の安定化が格段に改善された。そのような試料を用いて、機能劣化や疲労寿命についても基本的な特性が解明された⁽²²⁾⁽²³⁾。変態誘起応力が温度に強く影響されるため、亀裂伝ば速度や疲労寿命も、特有の試験温度依存性を示すことが明らかになった⁽⁸⁾。

実用に耐える特性が開発されると、実用化が大きく進展することになった。1980年以前の主要な応用製品は、パイプの継手であった。この応用は、完全な形状回復は必要とせず、一回だけの形状回復で十分なため、早い時期に実用化に成功した例外といえる。

1980年代に入ってから続々と市場に出た応用の多くは、何度繰り返し利用しても、変態温度や形状回復率が低下しない、特性の完全性が要求されるものであった。また、超弾性を利用した応用は、1980年に入って超弾性が開発されなければ不可能なものであった。

このような応用市場の規模は、2002年には材料供給額として100億円、2006年には300億円と見積もられている。この試算は、形状記憶合金製造メーカーによる情報であり、前者は日刊工業新聞(2001年9月18日)、後者は技術者が講演されるときに情報提供されていたものである。このデータを用いて、製品に組み込まれた形状記憶合金部分の付加価値が何倍になるかが分かれば、市場規模が見積もれることになる。工業製品などでは小さいもので数倍から数十倍、付加価値の高い医療分野では、例えばステントでは500-1000倍にもなる。平均で20倍とすると、市場規模は、2002年で2000億円、2006年で6000億円となる。かける倍率が10倍か30倍としても市場としては同じ桁の数字になるので大きくはずれていないと思う。最近の応用の70%程度は医療で使われているので、かける倍率は大きくなる方向にある。このような見積もりをせざるを得ない理由は、素材メーカーも製品メーカーも自社製品の売上を公表したがないところにある。

Ti-Ni 形状記憶合金の製造メーカーとしては、最大の企業は SAES Getters である。アメリカとドイツの企業を買収したイタリアの企業で、溶解、加工、デバイス製造を手掛ける形状記憶合金の総合メーカーである。最近まで直径 40 cm、長さ 200 cm で重さが 1.6 t のインゴットを 2 日に 1 本製造していたが、今後、1 日に 1 本の量産体制に移るということである。同社における医療分野と工業分野への出荷比率は、8 : 2 と医療分野が大きい。

日本の素材メーカー各社の製造規模はこれよりも小さい。対抗していくには、形状記憶合金部門をまとめて一つにする必要性を感じるが、異なる会社同士なので簡単なことではない。日本の応用の特徴は、工業製品への応用の種類と量が多いことであるが、最近では医療分野への出荷比率は50%を超えている。

工業分野の応用例としては、コーヒーマーカー、炊飯器、内視鏡、新幹線車両、自動車、エアコン、カメラ、湯温調節器等でアクチュエータとして用いられている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。また、

医療分野では、ステントの他に歯列矯正ワイヤ、医療ガイドワイヤ、眼鏡フレーム等として多用されている⁽²⁶⁾。いずれも超弾性を使ったものである。これらの応用には、素材の溶解、加工、成形、デバイス化等のプロセスの開発が不可欠である。実用化のプロセスに、企業の研究・開発者が大きな貢献をしていることを記しておきたい。

7. 高温形状記憶合金

形状記憶合金の本格的な実用化が1980年代に始まって以来、80°C以上の温度域での利用は断念されてきた。著者らが最近開発している Ti-Ni-(Zr, Hf)-Nb と Ti-Ta-Al の高温形状記憶合金が実用できるようになると、これまで手付かずの応用分野が出現する。例えば、宇宙航空分野、自動車エンジン、発電所、原子炉等での使用や、変態温度の制約で使用されていなかった多くの家電製品が考えられる。

Ti-Ni 合金に Pd, Au, Pt などの貴金属や Zr, Hf を添加すると変態温度が上昇することが知られていた。特に Zr, Hf はコスト面から実用化に適した材料である。しかし、Ti-Ni 合金にこれらの元素を添加すると、加工性が著しく劣化する問題があり実用化されていなかった。この Ti-Ni-(Zr, Hf) 合金の加工性を改善させる方法は、Nb を添加し、軟らかい Nb 基の β 相を分散析出させることである。10 mol% 以上の Nb 添加材においては80%の圧延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⁽²⁷⁾。

もう1つの実用高温形状記憶合金は、生体用に使う目的で研究を進めてきた Ni フリーの β 型 Ti 基形状記憶合金に属する。この材料は元来90%以上の冷間圧延を施すことが可能なほど加工性に優れていることが特徴である。 β 型 Ti 基形状記憶合金の中で機能の安定性に比較的優れていた Ti-Ta 合金に注目し、Al を添加することで特性の安定化を図り開発を進めている⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾。

8. 薄膜形状記憶合金

形状記憶合金の回復歪みと回復応力は、他のアクチュエータ材料と比べていずれも1桁以上大きい。仕事量に換算すると2桁以上大きい。強力なマイクロアクチュエータとしての応用が可能になる。1 μm オーダーの薄膜が作製できれば、冷却速度が格段に改善できるため、応答性が100 Hz まで望めるという動機で、1990年頃からスパッタ薄膜作りを始めた。Ti-Ni 二元系合金でバルク材に匹敵する形状記憶効果と超弾性を実現するのに成功した⁽³²⁾⁻⁽⁴⁰⁾。駆動テストは、シリコン基板上に作製したダイアフラム型アクチュエータを作製し、通電のオン・オフで加熱・冷却を行った。さらに動作温度を上げて応答性の向上を図るため、Pd を20 mol%程添加した薄膜を作製した。この膜の変態温度は、二元系薄膜よりも80 K 高く、冷却速度が向上し、応答性としては100 Hz を実現することができた⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾。

溶解法とは異なる方法で作製しているため、バルク材とは

異なる面が多くある。例えば、基板を加熱しないで Ti-Ni スパッタ薄膜を作製すると、非晶質が得られる。非晶質から熱処理を行うと、結晶化過程を経て形状記憶合金になる。その間、溶解材には現れない数原子オーダー厚さの板状析出物が形成される。これは薄膜の機能を高めるのに有効である。材料学的にも新しい側面が多く興味深い研究対象である。

スパッタ薄膜の特性は十分に实用レベルに向上したが、実用化はまだである。利用者が自分の基板の上に薄膜を作製する必要があり、実用化には技術移転等の問題を解決しなければならない。

9. Ni フリー Ti 合金

Ti-Ni 合金は、Ni を半量含んでおり、Ni は単体では毒性やアレルギー性が報告されている。そのため医療サイドには潜在的な懸念がある。しかし、3つの理由から、懸念には及ばないといえる。まず、規則構造では異種元素の結びつきが強いので、純 Ni とは異なり、Ni が溶出しにくいことがある。また例え表面の Ni が溶出しても、残された表面は Ti 生体材料として安全である。さらに、熱処理中に安定な酸化物が表面に形成されることが挙げられる。また、利用実績も豊富で、大きな問題は出ていない。

しかし、医療従事者と患者の心理的な懸念は払しょくできないため、Ni を含まない安全な元素だけでできた Ti 合金で、形状記憶効果と超弾性が実現できれば、魅力のある生体用形状記憶合金になる。これが開発の動機で、著者の研究の主力テーマになってから10年近くになる⁽⁴³⁾⁻⁽⁵⁴⁾。開発された Ti 合金は二～五元素の多岐にわたり、形状記憶効果と超弾性が実現できている。また、Ti-Ni とは異なり、構造は不規則である。M 変態が侵入型元素の酸素や窒素に強く影響を受け、未成長の M 相のナノドメインが形成されることが確認され、基礎研究も興味深い材料である⁽⁵²⁾⁻⁽⁵⁴⁾。

10. 被引用数から見た考察

上述の著者の論文について、被引用数(CI)から見た考察をしてみたい。理由は、個々の論文の CI を基にして、個々の研究者の総被引用数や個々のジャーナルのインパクトファクターで評価が行われているからである。もちろん、CI の数値データだけで評価することへの懸念は指摘されている。これを克服するために、引用側の論文やジャーナルの質を考慮して被引用1件に重みをもたせる方法が開発された。ジャーナルのインパクトファクターの代わりにアイゲンファクターを使う提案がされ、一般認識に近い結果が数値でも示されるようになってきている。CI を用いた評価の方法がさらに改善され、評価結果の妥当性が高まる方向に動いている。研究者もジャーナルも、CI による評価を避けては通れなくなっている。最近の各種賞の候補者の業績欄には、主要論文の CI のデータを提供するケースが増えている。

著者の論文リストに CI を適用してみると見えてくるもの

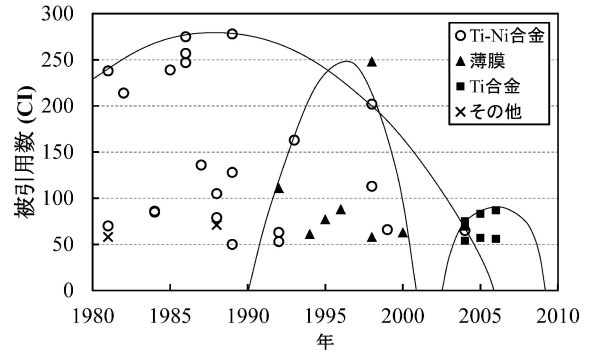


図7 各年度の被引用数(CI)

がある。CI が50以上の論文39編を、出版年度で整理すると図7のようになる。3つの山があり、順に Ti-Ni 合金、Ti-Ni 薄膜、生体用 Ti 合金となっている。高温形状記憶合金は、論文の出版から年数が経っていないためまだ図には現れていない。3つの山は着実に分野の開拓を行ってきていると思われる。CI ≥ 200 の論文は 9 つ、200 > CI ≥ 100 の論文は 6 つある。これらの論文テーマの内訳は、超弾性(2)、繰り返し特性(2)、R 相(2)、薄膜(2)、形状記憶効果の機構(1)、M 相結晶学(1)、三元合金(1)、総説(3)である。いずれも、Ti-Ni 合金の各基本特性を先駆けて解明した論文かそれらをまとめた解説論文である。このことから、高 CI の論文を書く指針は、今後大きく発展する分野あるいは材料の研究で、いかに先駆性と影響のある内容の充実を確保するかということである。研究が進んで結果をまとめた解説論文も有効である。

ちなみに、上述の CI は 2012 年 1 月 1 日付けの Thomson Reuters 社のデータであり、総 CI は 6300 である。CI が 50 以上の論文数は、原著論文と国際会議論文の総数の約 1 割であるが、CI 合計は 4617 であり、総 CI の 7 割を超えている。その他関連情報としては、非自己引用率は約 90%、h-index は 44、最近 1 年間の CI 合計は約 600 である。大きな研究グループの成果はこれ以上のデータを出せると思うが、科研費基盤研究(A)を超える特別の研究費を導入せず、小さな研究グループの成果としては、努力をお認め願いたい。

11. おわりに

本解説は総合解説ではなく、「形状記憶効果発現の経緯」と「実用化の話」以外の材料研究に関しては、著者が先駆けて解明したと思う研究をメインに紹介したものである。紙数の関係で多くの関連研究に触れていないことをお断りしておく。

1980年代に入ってから今日に至るまで、著者を含めて多くの研究者が Ti-Ni 合金の研究に参加し、広範囲な理解が得られるようになった。多くの方の研究も名前も紹介できなかったが、特に、2名の方に言及しておきたい。本間敏夫東北大学名誉教授(故人)は、1964年にイリノイ大学で在外研究中に Ti-Ni 合金に出会われ、翌年から日本で研究活動を

続けられた。著者がこの材料の研究を開始するまで、日本におけるほぼ唯一の主要研究グループであったと思うが、Ti-Ni合金の研究の流れを維持して頂き、後進に歩みやすくして頂いた。大塚和弘筑波大学名誉教授は、著者を形状記憶合金の世界に引き入れ、Ti-Ni合金の研究に関わる機会を与えて下さった。その他、刺激を与え合った多くの同業研究者や著者と共に研究に従事された共同研究者と学生の方々を含めて感謝したい。

文 献

- (1) W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and R. C. Wiley: *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 1475-1477.
- (2) S. Miyazaki, K. Otsuka and Y. Suzuki: *Scri. Metall.*, **15**(1981), 287-292.
- (3) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: *Journal de Physique*, **43**, Suppl., 12(1982), C4-255-260.
- (4) S. Miyazaki and K. Otsuka: *Phil. Mag. A*, **50**(1984) 393-408.
- (5) S. Miyazaki and K. Otsuka: *Met. Trans. A*, **17**(1986), 53-63.
- (6) S. Miyazaki, S. Kimura and K. Otsuka: *Phil. Mag. A*, **57** (1988), 467-478.
- (7) S. Miyazaki and C. M. Wayman: *Acta Met.*, **36**(1988), 181-192.
- (8) S. Miyazaki and K. Otsuka: *ISIJ Int.*, **29**(1989), 353-377.
- (9) 宮崎修一：まてりあ, **35**(1996), 179-184.
- (10) G. B. Kauffman and I. Mayo: *The Camical Educator*, 2, No. 2 (1996).
<http://www.springerlink.com/content/t0h1618327488j1w/>
- (11) 小岩昌宏：金属, **81**(2011), 595-606.
- (12) W. J. Buehler: *WOL Oral History Supplement, WOLLA LEAF Winter 2006*, Vol. VIII, Issue I. http://www.wolaa.org/files/Nitinol_Oral_History.pdf
- (13) O. Matsumoto, S. Miyazaki, K. Otsuka and H. Tamura: *Acta Met.*, **35**(1987), 2137-2144.
- (14) Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka: *Acta Met.*, **33**(1985), 2049-2056.
- (15) S. Miyazaki, K. Otsuka and C. M. Wayman: *Acta Met.*, **37** (1989), 1873-1884, 1885-1890.
- (16) J. I. Kim, Y. Liu and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **52**(2004) 487-499.
- (17) Y. Liu, J. I. Kim and S. Miyazaki: *Phil. Mag. A*, **84**(2004) 2083-2102.
- (18) J. I. Kim and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **53**(2005) 4545-4554.
- (19) F. Takei, T. Miura, S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka and Y. Suzuki: *Scri. Metall.*, **17**(1983), 987-992.
- (20) S. Miyazaki, S. Kimura, F. Takei, T. Miura, K. Otsuka and Y. Suzuki: *Scri. Metall.*, **17**(1983), 1057-1062.
- (21) S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka and Y. Suzuki: *Scri. Metall.*, **18**(1984), 883-888.
- (22) S. Miyazaki, T. Imai, Y. Igo and K. Otsuka: *Met. Trans. A*, **17** (1986), 115-120.
- (23) S. Miyazaki, Y. Igo and K. Otsuka: *Acta Met.*, **34**(1986), 2045-2051.
- (24) K. Yamauchi, I. Okata, K. Tsuchiya and S. Miyazaki: *Shape Memory and Superelastic Alloys—Technologies and applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK (2011).
- (25) 宮崎修一, 佐久間俊雄, 渋谷壽一：形状記憶合金の特性と応用展開, 榊シーエムシー, (2001).
- (26) T. Yoneyama and S. Miyazaki: *Shape Memory Alloys for Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge England (2009).
- (27) H. Y. Kim, J. Takafumi, T. H. Nam, S. Miyazaki: *Scri. Mater.*, **65**(2011), 846-849.
- (28) P. J. Buenconsejo, H. Hosoda, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **57**(2009), 1068-1077.
- (29) P. J. Buenconsejo, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **57** (2009), 2509-2515.
- (30) P. J. Buenconsejo, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Scri. Mater.*, **64** (2011), 1114-1117.
- (31) H. Y. Kim, T. Fukushima, P. J. Buenconsejo, T. H. Nam and S. Miyazaki: *Mater. Sci. and Eng., A*, **528**(2011), 7238-7246.
- (32) S. Miyazaki and A. Ishida: *Mater. Sci. and Eng., A* **273-275** (1999), 106-133.
- (33) S. Kajiwara, T. Kikuchi, K. Ogawa, T. Matsunaga and S. Miyazaki: *Phil. Mag. Letters*, **74**(1996), 137-144.
- (34) S. Kajiwara, K. Ogawa, T. Kikuchi, T. Matsunaga and S. Miyazaki: *Phil. Mag. Letters*, **74**(1996), 395-404.
- (35) T. Kikuchi, K. Ogawa, S. Kajiwara, T. Matsunaga and S. Miyazaki: *Phil. Mag. A*, **78**(1998), 467-489.
- (36) A. Ishida, M. Sato, T. Kimura and S. Miyazaki: *Phil. Mag. A*, **80**(2000), 967-980.
- (37) H. Y. Kim, M. Mizutani and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **57** (2009), 1920-1930.
- (38) T. Matsunaga, S. Kajiwara, K. Ogawa, T. Kikuchi and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **49**(2001), 1921-1928.
- (39) M. Tomozawa, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **57** (2009), 441-452.
- (40) P. J. Buenconsejo, K. Ito, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **56**(2008), 2063-2072.
- (41) M. Tomozawa, H. Y. Kim, A. Yamamoto, S. Hiromoto and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **58**(2010), 6064-6071.
- (42) S. Miyazaki, Y. Q. Fu and W. M. Huang: *Thin Film Shape Memory Alloys*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2009).
- (43) H. Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J. I. Kim, T. Inamura H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **54**(2006), 423-433.
- (44) H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **54**(2006), 2419-2429.
- (45) T. Inamura, J. I. Kim, H. Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: *Phil. Mag.*, **87**(2007), 3325-3350.
- (46) Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **56**(2008), 3088-3097.
- (47) M. Tahara, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **57**(2009), 2461-2469.
- (48) Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **57**(2009), 4054-4064.
- (49) T. Inamura, Y. Yamamoto, H. Hosoda, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **58**(2010) 2535-2544.
- (50) Y. Al-Zain, H. Y. Kim, H. Hosoda, T. H. Nam and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **58**(2010) 4212-4223.
- (51) T. Inamura, H. Hosoda, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Phil. Mag.*, **90**(2010) 3475-3498.
- (52) Y. Nii, T. Arima, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Phys. Rev. B*, **82**, 214104 (2010).
- (53) Y. Al-Zain, H. Y. Kim, H. Hosoda, T. H. Nam and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **59**(2011), 1464-1473.
- (54) M. Tahara, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mater.*, **59**(2011), 6208-6218.



宮崎修一

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1979年 大阪大学大学院工学研究科博士課程修了(工学博士)
 1979年より筑波大学講師, 助教授を経て
 1998年より現職
 その間, イリノイ大学, 西オーストラリア大学, ミネソタ大学, 仏フランシエコント大学, 韓国慶尚大学で客員研究員・教授.
 専門分野: 金属材料学, 相変態, 機械的性質
 ◎金属材料の結晶塑性に関する研究と Ti-Ni, βTi, Cu-Al-Ni, 薄膜等の形状記憶合金の研究・開発に従事. 最近は高温域, ミクロ域, 生体内で応用できる形状記憶合金の開発中.
 研究室 HP: <http://sma.ims.tsukuba.ac.jp/>
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★