

形状记忆合金的开发及应用

严国荣

一、引言

在某个温度下承受应力、进行变形的物体,当温度上升到某一数值时,即恢复原来的形状。这样一种有趣的现象,就是所谓的形状记忆效应。30年前,张禄经和Read首次在Au-Cd合金上发现这种现象^[1]。接着,有人又在In-Tl合金上发现这种现象^[2]。但是,由于这些合金都是特殊合金,故当时没被引起注意。以后,到1963年,美国海军军事研究所的Buehler等人发现^[3],Ti-Ni合金具有明显的形状记忆效应。于是,关于形状记忆合金的研究才开始兴盛起来,并导致后面所述的各种应用。1970年以后,由于集中精力地研究了形状记忆效应与马氏体转变之间的关系,现在,形状记忆的机制已经基本弄清。本文在简述马氏体转变和形状记忆机制的基础上,将结合形状记忆合金的开发,重点地介绍它的各种应用。

二、马氏体转变

马氏体转变是固态下发生的一种相的转变(也称相变),由于这种转变,晶体结构发生变化。所谓马氏体,原来是指将钢进行淬火时所生成的一种金相的名称。生成这种马氏体的转变,并不伴随有扩散,仅出现原子的协合运动。因此,对于钢以外的各种合金中所发生的无扩散转变,也都称之为马氏体转变^[4]。合金从高温冷却到(M_s)点时,转变开始,(也就是说,合金中的一部分母相开始转变为马氏相),把这时的温度叫作转变开始温度。继续冷却到转变终了温度(M_f)时,转变就结束,合金中的马氏体量为极大。相反地,若升高温度,则马氏相开始回复为母相,这时的温度叫做逆转变开始温度(A_s)。继续升温到逆转变终了温度(A_f)时,回复也就告终。

由马氏体转变所引起的晶体结构的变化,必然伴随着形状的改变。这种形状变化可由单个晶体在转变前后的晶格变形来予以说明。如图1所示,当B2结构的母相转变成2H结构的马氏相时,沿 $[010]_M$ 方向将发生收缩,而沿 $[100]_M$ 及 $[001]_M$ 方向将引起伸长,其数值都达百分之几。由于这种微观的晶格变形,就出现了宏观的形状变化,而这种形状的变化,就是形状记忆的本源。

引起上述转变及逆转变的驱动力,是由于母相和马氏体各自具有不同的化学自由能。如果在母相与马氏体之间没有界面能,也没有伴随形状变化的应变能,那么,在图2所示的T.温度以下就应变为马氏体,而在T.以上就应变为母相^[5]。但是,实际上,由于界面能和应变能的存在,必须冷却到低于T.的M.点,这才开始马氏体转变,而其逆转变则开始于T.以上的A.点。

已经弄清,除温度以外,应力也能影响此马氏体转变。若在促进形状变化的方向上对合金施加应力,则无疑将促进马氏体转变。因而,即使温度在M.点以上,只要外部应力能达

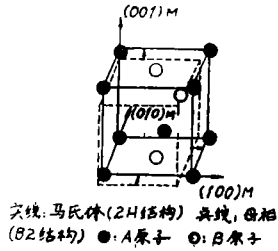


图1 马氏体转变时的晶格变形

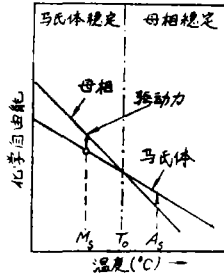


图2 马氏体转变的驱动力

到驱动转变所需的程度，同样能引起马氏体转变。这种转变，被称为应力诱发转变。

如上所述，合金的马氏体转变及其逆转变，不仅取决于温度，而且也取决于应力。二者之间具有一定的互换性。为区别于钢的马氏体相变，一般称之为热弹性型马氏体转变。关于合金的热弹性型马氏体转变与形状记忆效应之间的关系，K. Otsuka等人曾进行了大量的研究⁽⁶⁻⁹⁾。

在逆转变终了温度 A_f 以上对合金施加应力，有时会产生虚假的塑性应变，一旦去掉应力，上述应变也就随之消失，这种现象，称之为假弹性。其中，由于应力诱发转变及其逆转变所引起的假弹性，专门称之为超弹性。关于合金的超弹性及假弹性，K. Otsuka等人也进行了相应的研究⁽¹¹⁻¹⁵⁾。

不难看出，产生热弹性与超弹性的界限，在于试验温度 T 与逆转变终了温度 A_f 的相对关系。当试验温度高于逆转变终了温度时，也即当 $T > A_f$ 时，将产生超弹性现象，而当试验温度低于逆转变终了温度时，也即当 $T < A_f$ 时，则产生热弹性现象。其中，作为热弹性现象的一部分，形状记忆效应发生于 $T < A_f$ 时，而在 A_s 和 A_f 之间，将出现形状记忆效应与超弹性共存的现象。

现在，我们再以具体的例子，来进一步说明上述与马氏体转变有关的各种现象。

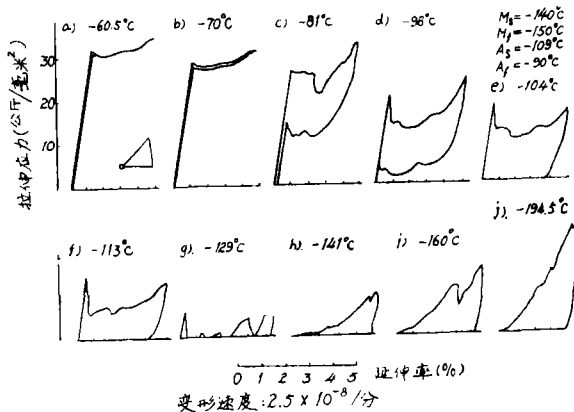


图3 应力-应变曲线随温度的变化 (Cu-14.5Al-4.4Ni)

在图3中示出了Cu-Al-Ni合金单晶体在不同温度下的应力-应变曲线。由此图可见，应力-应变曲线的形状随温度的不同而有明显的变化，且该变化是与转变的特性温度密切相关的。这里所说的转变特性温度，系指 M_s 、 M_f 、 A_s 及 A_f 这四种温度。

当温度处在 M_s 点以上外加应力时(a-g),开始出现的是直线部分的弹性应变,接着就出现了屈服现象,从而产生虚假的塑性应变。这种变形就是应力诱发马氏体转变的产物。这是形状记忆效应的本源。

再则,当温度处在 A_s 点以上时(a-c),由于外加应力所引起的马氏体转变是不稳定的,一旦去掉应力,就会引起逆转变。因此,尽管在外加应力过程中产生了较大的虚假塑性变形,但在去除应力过程中,它们将完全消失,这就是所说的超弹性现象。同样是超弹性型的应力-应变曲线,a、b、c的形状也有很大的差别,这是由于马氏体的晶体结构各不相同。

当温度处在 M_s 点以下时(i~j),由于马氏体量已不再增多,故变形只是由于马氏相内的双晶变形或马氏体兄弟晶格之间的界面移动而引起的。不管是哪一种,当在 A_s 点以下去除应力后,都将残留一定的应变。这些应变,与(e~g)中的虚假塑性应变一样,只要加热到 A_s 点以上,就将伴随逆转变而消失掉,这就是所说的形状记忆效应。

三、形状记忆效应

1. 形状记忆的机制

形状记忆机制的框图如图4所示^[16-17]。

当冷却母相时,将发生马氏体转变,但母相的晶格与马氏体的晶格之间存在着特定的对应关系。这种晶格对应关系的数目随晶体结构而不同,有的是12种,也有6种的。因而,马氏体晶体只能由上述数目取向不同于母相的东西所组成。

从形态上来说,马氏体是呈片状的,它与母相之间的界面,由于其应变能最小,故被称为惯习面。大多数形状记忆合金具有24种惯习面,因而产生24种片状马氏体(也叫惯习面变化)。这些片状马氏体可按每组4种予以编组排列。虽然每一种片状马氏体都有其本身的形状变化,但编组排列的结果,抵消了相互之间的形状变化,故从整体来看,几乎没有变形(见图4)。这样一种将微观的形状变化很好地予以组合、使之不出现宏观的形状变化的现象,叫做自协作。正是由于这种自协作的作用,才形成了所谓的“可记忆状态”,这是形状记忆机制的重要一环^[18-20]。

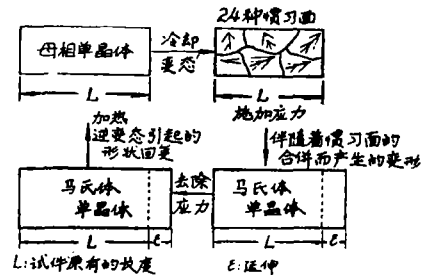


图4 形状记忆机制的框图(拉伸)

若在“可记忆状态”下外加应力,则在最有利于松弛该应力的方向,马氏体晶体的排列将发生变化。晶体的这种再取向,能使应力方向得到最大的应变。这种变形属于双晶变形的一种,并不引起滑移,晶格之间的连接方式仍保持着变形前的关系。

这样,只要温度处在 A_s 点以下,即使从变形的试件去除外加应力,除弹性回复以外,其形状保持不变。

但是,如果加热到 A_s 点以上,马氏体就逆转变为母相,该母相的取向与最初的完全相同,因而形状也完全复原。其所以能复原,这是由于,施加应力时并没有引起滑移,只发生了晶格对应关系的变化。而不管晶格对应如何改变,它们相对于母相都有1对1的对应关系,因而必然能回复到原来的母相方位。

2. 可记忆的变形量

形状记忆效应中可能回复的变形量是有限度的。如前所述,在应力的作用下,合金从自协作状态变为马氏体单晶体状态。在这以后,若进一步使之变形,就开始出现滑移。因此,这部分变形就不能回复。只要在不出现滑移的范围内变形,加热以后就可回复原状。在变为马氏体单晶体状态以前的变形量,取决于马氏体转变时晶格变形的大小。因而,若已知晶格常数 and 晶格对应关系,就可以用计算方法来预测母相与马氏相的晶体结构^[21]。

可能回复的变形量也取决于母相的方位。例如,在18RCu-Zn-Al合金的情况下,相对于 $\langle 100 \rangle$ 母相方向,可回复的伸长最大,约为8%。最大压缩也在 $\langle 100 \rangle$ 母相方向,约为9%。在 $\langle 111 \rangle$ 母相方向,伸长和压缩都较小,约为1%。但是,实用的形状记忆合金一般都是多晶体,其方向性很小。因而,再加上晶界的制约,可能回复的变形就不大,在Cu-Zn-Al合金的情况下,最多只有4%,在Ti-Ni合金的情况下,约为7%。

3. 转变温度的调整

由于形状记忆效应是伴随着马氏体转变而引起的,故当需要在某个温度工作时,就必须调整转变点。原则上,只要在不改变母相结构的范围内来改变合金的组成,就可以调整转变点。例如,在Cu-Zn合金 β 相的情况下,随着Zn的浓度的增加,转变点就下降,如图5所示^[22]。又如,Cu-Zn二元合金的转变点不会超过 0°C ,但若在其中加一点Al、Si、Sn或Ga等,使之成为三元合金,则转变温度就可以超过室温。因此,若适当地改变合金的组成,就可以在很宽的范围内、从低温到高温、来改变转变点温度^[23-26]。在Ti-Ni合金的情况下,当其组成为50-50%时,转变温度为 100°C 左右,随着Ni含量的增加,它就下降^[27]。在降低Ti-Ni合金的转变温度方面,也可以用Fe及Co来替换Ni,用V、Cr、Mn等来替换Ti^[28]。

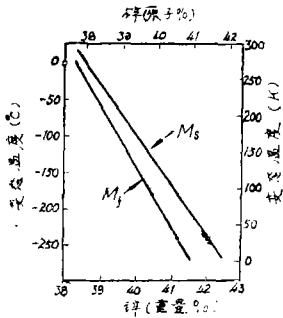


图5 Cu-Zn合金 β 相的转变温度。

四、形状记忆合金的开发研究

如前所述,从1951年伊利诺斯大学的张禄经等人偶然发现形状记忆效应以后,陆续又在不同的合金中发现了这种效应。在表1中示出了这些合金的名称,组成,转变状况及转变温度^[10, 29]。

由表1可见,大部分形状记忆合金都是规则合金,即其母相具有B2, DO₃, Heusler型的规则晶格结构,其马氏相则变为2H、3R、9R、18R的周期织叠结构。表中所列的转变点温度范围,虽然与合金的组成范围相适应,但由M_s点一般对热处理很敏感,故这里列出的只是大概的数据。表中没有列出A_s的数据,大体来说,它比M_s高 $10\sim 30^\circ\text{C}$ 左右。

尽管不少合金都具有形状记忆效应,但真正得到实用的还不太多,大致来说,只有Ti系和Cu系两类。

在Ti系合金方面,美国海军军事研究所最早对Ti-Ni合金进行了研究,并且把它定名为Nitinol(系由Nickel-Titanium Naval Ordnance Laboratory的字头所组成)。这种合金

表1 形状记忆合金

合金	组成	母相→马氏体	M _s 点(°C)
Ni-Ti	49~51at%Ni	B2→2H	-50~100
Cu-Zn	38.5~41.5wt%Zn	B2→9R	-180~10
Cu-Zn-X (X=Al, Si, Sn, Ga)	几 at%X	B2→9R或DO ₃ →18R	-180~100
Cu-Al-Ni	14~14.5wt%Al 3~4.5wt%Ni	DO ₃ →2H	-140~100
Cu-Sn	~15at%Sn	DO ₃ →2H	-120~-30
Ni-Al	36~38at%Al	B2→3R	-180~100
Au-Cd	46.5~50at%Cd	B2→2H	30~100
Ag-Cd	44~49at%Cd	B2→2H	-190~-50
Au-Cu-Zn	23~28at%Au 45~47at%Zn	Heusler→9H	-190~40
In-Tl (或-Cd, -Pb, -Sn)	18~23at%Tl	FCC→FCT	60~100

在美国(Raychem Corporation) 和日本(古河电气工业) 都有商品出售。由于其性能比较好, 故获得了一定的推广应用。例如, 美国佳年航天公司用Ti-Ni合金丝制成的卫星天线^[30], 可以在发射以前予以压缩变形, 以缩小运载所需的空间。待卫星进入轨道以后, 经过日光的照射, 被压缩的天线又重新恢复其原来的形状。又如, 美国海军在F₁₄战斗机的油压管导中使用了Ti-Ni合金的油管接头^[32], 从而使工艺大为简化。据报导, 这种接头已超过了10万个, 从未发生漏油等故障。另外, 这种联接方式还推广应用于舰艇。用Ti-Ni合金来研制固态发动机(solid state engine) 的事例, 也已有了若干报导^[33~37]。另外, 更为有趣的是, Ti-Ni合金已在医学上获得了应用, 如弯曲脊椎骨的矫正^[38], 人工心脏^[31, 39], 脑动脉瘤的结扎^[40], 接骨定位^[41], 牙科的齿列矫正^[31]等。

与Ti系合金相比, Cu系合金的价格比较低廉, 但其性能不如前者。为此, 一些改进和提高的工作仍在继续之中。在Cu系合金方面, 英国的Delta Metal公司无疑取得了领先地位。该公司对Cu-Zn-Al合金已进行商品生产^[41]。据报导, 用这种合金做成的线径为4.22毫米、外径为24毫米的螺旋弹簧, 当它被用作偏压弹簧时, 能经受50万次的反复循环。在日本, 除长濑产业^[42]独家代销Delta公司的产品以外, 关西大学工业技术研究所与大阪产业大学, 神户制铜所合作, 在Cu系合金中添加Ti元素, 研制成所谓的4元合金, 以改善其加工性能。另外, 日本的住友特殊金属^[43]在Cu系合金中添加Be元素, 研制成Cu-Al-Be合金, 改善了疲劳特性。目前, 该合金也已作为商品出售, 名列日本第二。

对Cu系合金来说, 由于价廉, 又可比较容易地调整转变点温度, 故推广应用的前景是

广阔的。当前，在汽车用风扇的离合器，汽化器喷嘴，温室窗户自动开关，恒温器，暖气控制，玩具等方面，该合金用得比较多。

五、形状记忆合金的应用示例。

关于形状记忆合金的应用，已经提出了不少方案，有的已经得到实施，有的尚在研究之中。从总的趋势来看，今后的重点可能是，在提高合金性能的基础上，大力开展合金的应用研究。下面，按不同的应用目的，列举一些典型的例子。

1. 紧凑结构，缩小运载空间

如前所述，使用NiTi合金来制造卫星或宇宙飞船的天线，可以达到紧凑结构，方便运载的目的。在图6中示出了这个例子的全过程。先将成卷的Nitinol合金丝升温到650℃并予以稳定处理，使合金的晶体结构完全成为 β 相（母相）。然后，将合金丝进行冷却。在温度为 M_s 点（60℃），开始形成新的马氏体相以代替 β 相。当温度降到 M_f 点（52℃）时，马氏体转变结束。就在合金丝处于 M_f 点以下的时候，将它切成段，以便进行弯曲，形成半球状天线所需的各个组成元件。将这些组成元件编织成天线，并用定位焊接予以加固，这时，人们可将此天线揉成小团。为使它恢复原状，将此小团予以加热。当温度为 A_s （71℃）时，母相开始代替马氏体，一旦温度达到 A_f 点（77℃），天线就被恢复原状。当然，在这里，形状记忆合金所记忆的不是天线的实际形状，而是线卷轻度的弯曲度。但是，当合金丝企图进一步伸直时，它却受到交织点的许多焊点所限制，故呈现碗形的形状。佳年航天公司设计的这个天线，虽然没有付诸实际使用，但它却生动地显示出这种合金的记忆性能。

2. 利用变形，简化联接方法

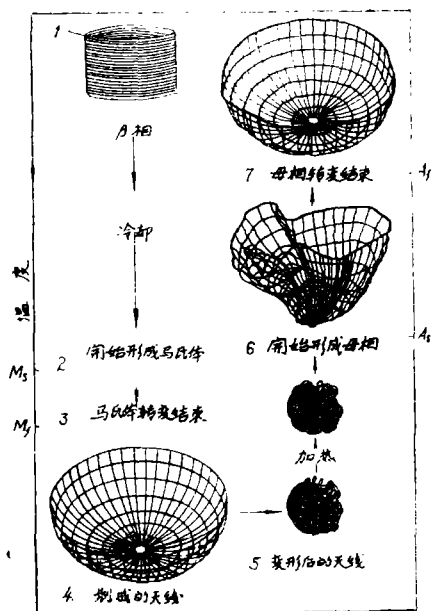


图6 佳年航天公司设计的卫星天线

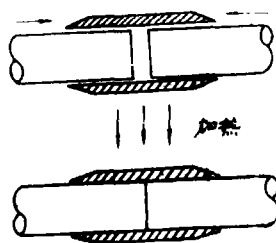


图7 Ti-Ni联接管的作用原理

十多年以前，美国的Raychem公司即已成功地实现了Ti合金管导的无焊接联接。这种方法大致是这样进行的。首先，用转变点温度在 -100°C 以下的Ti-Ni合金来制作联接管。把它的内径加工到比待接管导的外径小4%左右。然后，再将此联接管在液氮温度下用扩管夹具予以扩大，使它比管导外径大8%左右，并将两根待接管导插入其中。当温度恢复到室温以后，Ti-Ni合金就完成逆转变，与此同时，进行收缩，从而将两根待接管导紧紧地联在一起。该联接方法的原理如图7所示。

除飞机及舰艇的油管系统大部份使用Ti-Ni联接管以外，1978年，Raychem公司又在北海油田成功地使用Ti-Ni联接管来修理直径为58毫米的海底油管^[44]。将能够容纳两个操作人员的箱子沉入海底，并使箱中充满空气，以便在这里进入油管的联接。首先，由操作人员将油管破损的地方予以切除。然后，再从地面将换用的碳钢油管及装在含有液氮的特制容器中的Ti-Ni联接管沉入海底。这时，操作人员在操作箱中取出沉下来的Ti-Ni联接管，并在待修的地方将换用油管联接上。从操作人员下水开始，只用了2个小时，就完成了修理。

3. 利用转变温度，进行温度控制^[41]

英国的Delta Metal公司研制了多种使用Cu-Zn-Al形状记忆合金的恒温器。该公司研制的恒温器多般使用由Cu-Zn-Al合金制成的螺旋弹簧。图8所示的温室窗户自动开关器就是一例。该开关器是由Cu-Zn-Al弹簧与普通弹簧组合在一起、安装于铰链上而成的。在 18°C 以下，偏压弹簧压缩Cu-Zn-Al弹簧，窗户就关闭。而当气温上升，超过 18°C 以后，Cu-Zn-Al弹簧就恢复原状，从而压缩偏压弹簧，使窗户开始打开。当温度在 25°C 以上时，Cu-Zn-Al弹簧完全伸开，窗户就被全部打开。若气温下降，则偏压弹簧又压缩Cu-Zn-Al弹簧，于是，窗户重新被关闭。

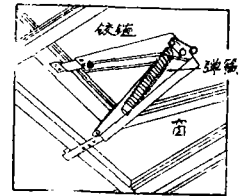


图8 温室窗户的自动开关器

根据同样的原理，将这种组合弹簧安装于水暖式暖气管道上，可以制成暖气管道的自动开关器。另外，在电热温室的情况下，可用形状记忆合金来自动控制电路的开关，从而达到调节温度的目的。

4. 利用温度特性，驱动执行机构^[41, 45]

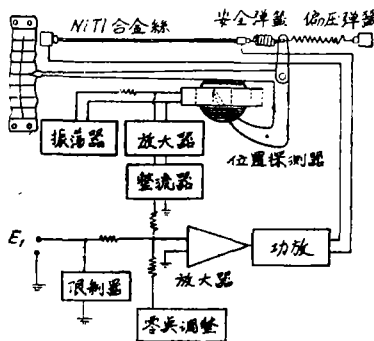


图9 使用形状记忆元件的记录仪驱动部分

在马氏体转变及逆转变期间，由于形状记忆合金的变形依附于所处的温度，而温度又与所通过的电流有一定的关系，因此，就可以将该合金用作执行元件，来记录各种可改变为电流的信号。美国Foxboro Company利用Ti-Ni合金丝研制成笔录仪的驱动机构，如图9所示。该机构将输入信号转换成电流，此电流通入被偏压弹簧拉伸的直线形Ni-Ti合金丝，以便进行加热。这样，合金丝的长度就随信号而变化，从而驱动画笔。该机构的特点是：由于机械运动部件少，可靠性就比较高。这样的笔录仪，该公司已生产了60万台以上。

5. 利用热弹性效应，变热能为机械能

世界性的能源危机，促进了对新热源的寻求及其能量变换的开发。在开发新能源的过程中，将形状记忆合金作为作用物质的固态发动机受到了日益重视。除了对它的热效率计算进行理论分析以外^[46-49]，已研制了若干种实验模型。图10所示的Banks发动机是作为太阳能利用的一环予以研制的^[33]。将长度为15厘米、直径为1.2毫米的20根Ni-Ti合金丝用作作用物质，其一端被安置在直径为35厘米的驱动环（车轮）外周部，另一端被安置在驱动杆（幅条）

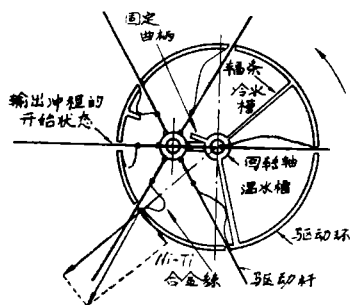


图10 Banks发动机的示意图

的固定停止点上。当曲线形的Ni-Ti合金丝处在温水槽时，由于形状记忆效应的作用，它开始从U字形复元成直线形。这样，由于幅条与车轮的外周部都不是固定的，故车轮的轮缘部与固定停止点之间的距离也相应地增大，并且产生了从幅条回转中心向外的作用力。这个作用力在车轮圆周的切线方向上产生分力，从而转动车轮。相反，当Ni-Ti合金丝处于冷水槽时，它又重新弯曲成U字形，从而继续转动车轮。该发动机的转速为60~80rpm，输出功率为0.2瓦。

图11所示的单纯Marmen（马氏体记忆的英文字头）发动机^[35]，是1975年由Frank等人展示的实验模型。它利用了Ni-Ti合金丝因温度循环而产生的变形，往复推移横杆，进行改变运动组件的重心，使心轴产生反复的摆动。该发动机的摆动频率为2赫，输出功率为 2.5×10^{-4} 瓦。

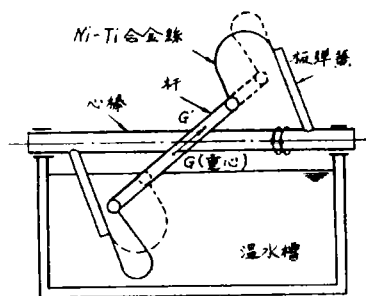


图11 单纯Marmen发动机示意图

图12所示的发动机模型^[36]是由本间敏夫等人于1978年研制的。它利用了Ni-Ti合金丝螺旋弹簧因热循环而产生的变形，来旋转皮带轮。在温水温度为90°时，得到的最大输出为0.4瓦，转速为400~600转/分。

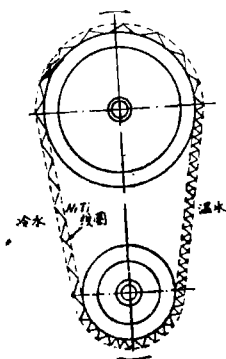


图12 本间发动机的示意图

此外，日本的井口信洋等人及美国的Wayman还研制了若干种模型，其详细情况请参阅文献37、49及50。

6. 利用恢复力，模拟生物动作

据报导，日本早稻田大学工学部的井口信洋，三轮敬之等人，利用形状记忆合金，研制了几种生物机械。众所周知，形状记忆合金的恢复力，要比使它变形所施加的力量大得多^[51]。正是利用了这一特点，他们研制的生物机械就能去掉驱动装置，将热能直接变换成机械能^[52]。图13 a、b、c，是三种微小生物机械动作的情况，现以图13a为例予以简单介绍。

该生物机械的躯体是由直径为0.5毫米、长为50毫米的Ti-Ni合金丝制成。为支持此躯体，安装了一对由普通材料制成的叉状后脚。躯体的前后两端由弹簧予以联结。使Ti-Ni丝记忆住直线状的形状以后，在室温下使它变形成S状，以便该生物机械的重心位于中间偏

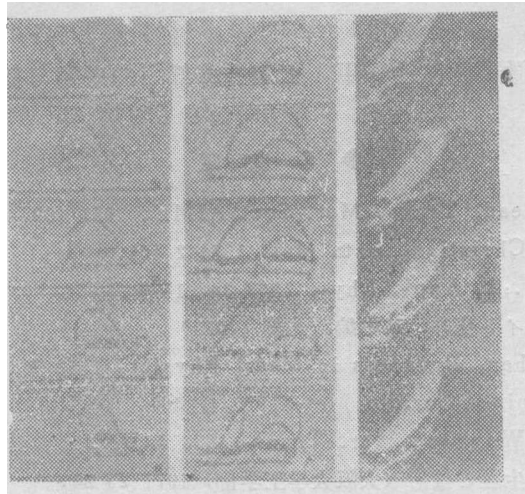


图13 a. 试制I型 b. 试制II型 c. 移动机械

后，使前后脚与地面之间的摩擦阻力各不相同。这样，当加热到 40°C 以上时，S状的躯体就复原成直线状，从而使前脚向前走出一大步，如图B和C所示。在这以后，若进行冷却，则躯体又重新呈S状，且由于弹簧的作用，后脚就跟着走出一大步，如D和E所示。

这类微小生物机械的运动，已经由微型计算机来进行控制，从而可望得到超小型的行走机械^[53]。

最近又有报导说^[54-55]，该研究组利用形状记忆合金研制成微型机械手。这种机械手具有肩、肘、手腕、手指等5个自由度，其定位精度为 $\pm 1\%$ ，最大动作速度为50毫米/秒。

7. 医学方面的应用

如前所述，在医学方面，形状记忆合金也已经有所应用。这里，以预防血栓症的血液过滤器为例，作一简单介绍。

该过滤器是用单根Nitinol合金丝制成的，其网眼尺寸约为2毫米。当温度低于 M_f 时，可将合金丝予以伸直，并通过导管，从手臂的静脉将它插入大静脉中。以后，由于体温的作用，伸直了的Nitinol合金丝恢复原来过滤器的形状。这样就可以达到过滤血块、使它不能流入心脏和肺的目的。据报导，动物试验已经取得了令人鼓舞的结果。

由这个例子可见，在人手难以到达的体内各部位进行手术时，形状记忆合金有时能起到独特的作用。日本东北大学的弥津信彦等人所研制的脑动脉瘤夹环，也是基于这种思想进行设计的。为了夹住瘤的根部，不让血液流入，必须在脑内进行处置。在这样狭小的地方，有时会由于失误而夹住其它的组织，这样就必须把夹环卸下来进行重夹。若利用Ni-Ti线材的形状记忆效应，装卸就很简单，也不会损伤其它组织。

六、结 束 语

以上简单地介绍了合金的马氏体转变，形状记忆效应及形状记忆合金的开发与应用。尽管这方面的研究在国外已有一定的历史，但真正引起重视，这还是70年代以来的事情。因此，

形状记忆合金的应用, 充其量来说, 也只是处于开发阶段, 还有不少问题有待解决, 需要积累更多的使用数据。这里, 一个十分重要的问题是: 材料部门与各个使用部门的密切协作。希望本文能在这方面起点微薄的鼓动作用, 引起有关部门的兴趣与重视。

参 考 文 献

- [1] L.C.Chang, T.A.Read, *Trans. Met. Soc. AIME*. 1951 189. 47.
- [2] Z.S.Basinski J.W.Christian; *Acta Met.* 1954 2 101.
- [3] W.J.Buchler. et al.; *J. Appl. Phys.* 1963 34, 1475.
- [4] 西山善次, マルテンサイト変態, 基本編, 丸善 (1971)
- [5] L.Kaufman, M.Cohen; *Progress in Metal Physics*, 1958 7 165.
- [6] K.Otsuka, K. Shimizu, *Scripta Met*, 1970, 4, 469.
- [7] D.P.Dunne, C.M. Wayman; *Met. Trans*, 1973 4, 137.
- [8] 大塚和弘, 清水謙一; 生産と技術 (大阪大学工学部) 1971 23 24.
- [9] L.Delaey, et al.; *J. Met. Sci.* 1974 9, 1521.
- [10] 大塚和弘, 精密機械, 1977 43.8, 956.
- [11] K.Otsuko, et al; *Acta Met.*, 1976 24 207.
- [12] K.Otsuka, C.M.Wayman; *Reviews on the Deformation Behavior of Materials* (P.Feltham Ed.) 1977 II.No.2
- [13] K.Otsuka, et al.; *Scripta Met.*, 1977 11 41
- [14] 大塚和弘; 金属物理ヤシナー, 1977 2 41.
- [15] J.D.Eisenwasser, L.C.Brown; *Met. Trans*, 1972 3 1359.
- [16] T. Saburi, et al.; *Proc.Int. Conf. Martensitic Transformations*, Cambridge, MA, 1979, 619.
- [17] 佐分利敏雄; 金属物理セシナー, 1980, 4, 121.
- [18] T. Saburi, et al.; *J.Less-Common Metals*, 1976 50 223.
- [19] T.Saburi, C.M. Wayman; *Acta Met.*, 1979, 27, 929.
- [20] T.Saburi, C.M.Wayman, K.Takata and S. Nenno; *Acta Met.*, 1980, 28, 15.
- [21] T.Saburi, S. Nenno; *Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations*. Pittsburgh. PA. 1981.
- [22] H. Pops, T.B.Massalski; *Trans. Soc. Min. Eng. AIME*, 1964, 230, 1662.
- [23] L.Delaey; *Zei. Metallkunde.*, 1967, 58 388.
- [24] H.Pops; *Met. Trans*, 1970, 1 251.
- [25] H.Pops; *Trans. AIME*. 1966, 236, 1532.
- [26] L.Delaey, H. Warlimont; *Zei. Metallkunde.*, 1966 57 793.
- [27] R.J.Wasilewski, et al.; *Met. Trans.*, 1971, 2, 229.
- [28] 本间敏夫, など; 東北大学選研集報, 1972, 28, 209.
- [29] 佐分利敏雄, 稔野宗次, 精密機械, 1982 48.10 1373.
- [30] C.M.Wayman, K.Shimizu; *Metal Sci. J.*, 1972, 6, 175.
- [31] C.M.Wayman, 金属学報, 1980, 19, 323.
- [32] J.D.Harrison, D.E.Hodgson; *Shape Memory Effects in Alloys* Ed. J. Perkins' Plenum Press, 1975, 517.
- [33] R.Banks; *Shape Memory Effects in Alloys*, Ed.J. Perkins, Plenum Press, 1975, 537.

- [34] L.Delaey, J.Smeesters, Shape Memory Effects in Alloys Ed. J. Perkins, 1975, 577, Plenum Press.
- [35] K.H.G.Ashbee, Acta Met., 1975, 25, 1315.
- [36] 本間敏夫, 弥津信彦, 東北大学選鉱製錬研究所報告, 1978, 34, 105.
- [37] 井口信洋, 三輪敬之, 日本舶用機関学会誌, 1980, 第15卷第12号, 902,
- [38] M.A.Schmerling, et al., Shape Memory Effects in Alloys, Ed. J. Perkins, Plenum Press, 1975, 517.
- [39] 日経メカニカル, 1980. 1—21号. 54
- [40] 弥津信彦など, 東北大学選研彙報, 1978 34 67.
- [41] L.McD.Schetky, Sci.Amer., 1979, 241, 74.
- [42] 機械設計. 82年11月号7.
- [43] 機械設計. 82年9月号7.
- [44] A.Bushell, J. Harrisan, Proc. Int. Conf. Martensitic Transformations. Cambridge. MA 1979 699.
- [45] 鈴木雄一, 電子材料, 1982 21, 9, 41.
- [46] A.A.Golestanach, J.Appl. Phys., 1978, 49, 3, 1241.
- [47] H.A.Mohamad, R.M.Banko, J.Appl. Phys., 1979 50, 9, 6028.
- [48] A.A.Golestanach, J.Appl. Phys, 1979, 50, 9, 6030.
- [49] 井口信洋, 機械の研究, 1982, 34, 9, 991.
- [50] C.M.Wayman, 金属学会昭和54年度秋期大会講演概要, 1979 64.
- [51] 井口信洋, 機械の研究, 1980, 32, 7, 798.
- [52] 機械設計, 1981, 25, 2, 12.
- [53] 機械設計, 1981, 25, 10, 6.
- [54] 機械設計, 1982, 26, 9, 7.
- [55] 機械技術, 1982, 30, 8, 21.