

構造用金属間化合物研究から派生した 様々な新しい研究展開

～新構造用材料から生体材料・生体組織研究まで～

吉見享祐* 細田秀樹** 中野貴由***

1. はじめに

金属間化合物の存在が認知され、その原子配列の周期性や結晶構造の複雑さが理解されるようになってきたのは、20世紀に入ってからのことである。さらに、その特異な物性によって、磁性材料、半導体材料、超伝導材料などの機能性材料としての実用化は、第2次世界大戦後に積極的に進められた。一方、構造用材料としての金属間化合物は、一般に硬質であるが脆く忌み嫌われる存在だった。筆者らが学生の頃は、鉄鋼材料や構造用材料の講義にて、金属間化合物が析出し粗大化すると材料が脆化するの、くれぐれも注意するようにと教えられたものである。齋藤安俊先生と北田正弘先生の著書「金属学のルーツ」⁽¹⁾の言葉を借りれば、「金属間化合物の機能材料としての華々しい急展開の陰で、構造用材料への期待はまさに絶望的ともいえる惨めな状態が続いた。」わけである。しかし、1979年に東北大学金属材料研究所の和泉修先生、青木清先生による、Bの微量添加によるNi₃Alの延性の劇的な改善の発見以降、構造用材料としての金属間化合物は、一気に表舞台に躍り出た。その後、国内のみならず欧米を中心に全世界的な、いわゆる構造用金属間化合物ブームが到来することになる。その間、自動車のターボチャージャーや航空機のタービンプレードへの実用化が着実に進められる一方で⁽²⁾、金属間化合物を対象とする、結晶構造、格子

欠陥、結晶塑性、相変態・相安定性、組織制御、さらには材料プロセッシングに関する「金属間化合物学」ともいふべき新しい学問体系が構築されてきた⁽³⁾。こうした学問は、構造用材料としての金属間化合物を念頭に置いたものであるが、ボーイング787に搭載されたTi-Al系材料に見られるように、学問の構築と同時に、明確な実用化をターゲットとして研究開発がなされたことから、取り扱う学問分野は多岐に渡った。その上、広範な分野を網羅する「金属間化合物学」の構築過程において見出された知見は、金属間化合物材料への適用だけにはとどまらなかった。例えば、全く新しい概念からなる新規耐熱材料の開発から、ステントや人工関節といった生体内埋入インプラント部材、さらには創薬、再生医療、生体組織構造の解明といった、一見して金属間化合物とは全く無関係かと思われる生命科学分野にまで及んでいる。この新たな挑戦への駆動力は、金属間化合物学の持つ多様性に加え、学生時代から若手研究者として同じ時代をこの分野で過ごした筆者らにとっては、1990年代末に迎えた第一波金属間化合物ブームの終焉によるところが大きかった。同時に、金属間化合物学をベースとした自らの研究の方向性を考える良いきっかけともなった。

本稿では、同時期に学生、そして若手研究者として、ともに金属間化合物分野で切磋琢磨した3人の筆者らが、第一波金属間化合物ブーム終焉の後に、「金属間化合物学」を素地としながら、いかに現在の研究分野へと変化を遂げていっ

* 東北大学准教授；大学院環境科学研究科環境科学専攻(〒980-0845 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)

** 東京工業大学教授；精密工学研究所先端材料部門(〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259 R2-27)

*** 大阪大学教授；大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1 R2-711)

Novel Research Fields Derived from the Study on Intermetallic Compounds, —From Green Innovation to Life Innovation—; Kyosuke Yoshimi*, Hideki Hosoda** and Takayoshi Nakano*** (*Department of Environmental Studies, Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University. **Advanced Materials Division, Precision & Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology. ***Division of Materials & Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University)

Keywords: *intermetallics, ultra-high temperature materials, molybdenum, martensitic transformation, biomaterials, bone*

2012年1月26日受理

たのかをまとめた。つまり金属間化合物研究で生み出された学理を基に、グリーンイノベーションからライフイノベーションに至るまで研究展開した3つの例について、その経緯を簡単に示しつつ、最近の研究について紹介する。

2. 構造用金属間化合物研究から新 Mo 基超高温材料研究へ

(1) Mo-Si 系金属間化合物との出会い

1997年7月、筆者の一人である吉見は、日本学術振興会海外特別研究員制度のサポートで、米国の Oak Ridge 国立研究所に渡った。折しも米国では、同年、Molybdenum Silicides に関する米国エネルギー省の新たな Basic Energy Science (BES) Program が全米を挙げて始まったところであり、Oak Ridge 国立研究所は研究拠点の一つとして猛スタートを切ったところであった。この BES Program が採択されるきっかけとなったのが、1996年に報告された Mo_5Si_3 金属間化合物の耐酸化性に対する B 添加の効果であった。Mo-Si 系ではそれまで、スーパーカンタルとして知られる MoSi_2 が優れた耐酸化性を有するのに対し、Si 濃度が低い Mo_5Si_3 になると耐酸化性は著しく劣化することがすでに知られており、その化学的原因も明らかにされていた。したがって、耐酸化性の観点から、耐熱・構造用 Mo-Si 系合金として研究対象になっていたのは、 MoSi_2 合金のみであった。ところが1996年、Iowa State University の Ames 研究所の Meyer と Akinc は、 Mo_5Si_3 に B を添加することで、その耐酸化性が劇的に改善されることを発表した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。この発見によって、これまで組成範囲が MoSi_2 周辺に限定されていた Mo-Si 系合金の研究は、一気に高 Mo 濃度側へと移っていった。吉見は Oak Ridge 国立研究所に着任早々、 Mo_5Si_3 単結晶の結晶成長と結晶塑性の研究に取りかかった。しかし事態は、その後一年足らずのうちに変化した。 Mo_5Si_3 単結晶の結晶成長は、すでに Los Alamos 国立研究所のグループが着手しており、弾性率、熱膨張係数、硬さ、へき開挙動等に関するデータが早々と伝わってきた(論文の発表は1999年⁽⁶⁾⁽⁷⁾)。彼らの結果から、 Mo_5Si_3 結晶そのものの低い靱性と、熱膨張係数の強い結晶学的異方性が明らかとなった。熱膨張係数の結晶学的異方性が大きいということは、多結晶体が高温から低温に冷却される過程でバルク内部に大きな熱応力が生じることを意味しており、結晶粒の低靱性ととも、健全な多結晶 Mo_5Si_3 が得られなかった原因を理解するのに十分であった。そこで研究の対象は、直ちに新たな金属間化合物(ポライド化合物) Mo_5SiB_2 へと移っていった。吉見は結局、2年間に渡る Oak Ridge 国立研究所滞在中、 Mo_5Si_3 単結晶のすべり系と高温結晶塑性の研究に従事した⁽⁸⁾⁽⁹⁾が、1999年7月に帰国する頃には、人々の関心は完全に Mo_5SiB_2 へと移ってしまっていた。

吉見が Oak Ridge 国立研究所の滞在期間もあとわずかとなった頃、京都大学の山口正治教授のグループの伊藤和博博士が、 Mo_5SiB_2 の単結晶の作製に成功したとの噂が入って

きた。その後、伊藤らによって、 Mo_5SiB_2 単結晶の物理的、機械的性質がまとめられた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。 Mo_5SiB_2 の最大の魅力は、その優れた高温強度と同時に、平衡状態において Mo 固溶体と共存するという点である。Mo, Mo_3Si , Mo_5SiB_2 , Mo_2B 等の相平衡に関しては、細部に多々議論の余地があったにせよ、1950年代には Mo-Si-B 三元系平衡状態図が報告されており、Mo 固溶体と Mo_5SiB_2 の二相共存もすでにわかっていた⁽¹²⁾。しかし、伊藤らの Mo_5SiB_2 化合物の優れた機械的性質の報告は、後の Mo-Si-B 系合金の研究への盛り上がりにより拍車をかけた。

(2) Mo_5SiB_2 を強化相とする新規な Mo-Si-B 系合金の材料設計

いずれにせよ、 Mo_5SiB_2 相の登場により、Mo-Si 系合金にも明るい兆しが見えてきた。それは、金属間化合物分野全般にわたって大きな課題とされてきたことでもあるが、金属一次固溶体相との複合化による破壊靱性改善の可能性である。これを契機に、Mo 固溶体と Mo_5SiB_2 、それに Mo_3Si の三相合金の研究が非常に活発になった。吉見らは、主に Mo 固溶体と Mo_5SiB_2 の二相からなる合金の熱膨張、高温強度および酸化挙動を調査し、 Mo_5SiB_2 母相中に Mo 固溶体が分散した組織を有する Mo-8.5 at% Si-13.2 at% B 合金が極めて優れた高温強度を示すことを明らかにした(図1)⁽¹³⁾。これによって、Mo 固溶体と Mo_5SiB_2 を主相とする新規な超高温材料創製の可能性が見出されることとなった。一方、米国や EU では、Mo 固溶体と Mo_5SiB_2 、それに Mo_3Si の三相合金の研究が集中した。その理由の一つは、組成の制御が比較的容易であったことが考えられる。しかしもう一つ関連することは、1997年に米国で取得された Berczik の特許である⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。Berczik は、Mo 固溶体、 Mo_5SiB_2 、 Mo_3Si の三相合金において、Mo 固溶体の体積率を増加させることで、室温から高温の破壊靱性が顕著に改善されるとした。この三相合金の組織と破壊靱性の問題は、その後2000

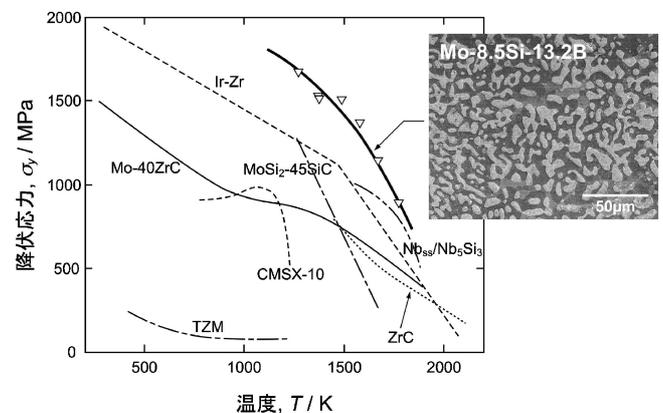


図1 Mo-8.5 at% Si-13.2 at% B 合金と他の先進耐熱材料との降伏強度の比較⁽¹³⁾。添付の写真は、1800°C、24時間熱処理した Mo-8.5 at% Si-13.2 at% B 合金の微細組織の反射電子像⁽¹³⁾。

年代に入り、Oak Ridge 国立研究所の Schneibel らによって、粉末冶金法で作製された試料を基に系統的に研究された(例えば、文献(16)-(18))。しかし Schneibel らの調査では、三相合金の室温の破壊靱性の改善は、Mo 固溶体の体積率が約50%に達してもおよそ $12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ に留まっている⁽¹⁸⁾。なかなか、Ni 基超合金のような高い破壊靱性値に達しないのが現状である。現在、この原因として世界的に認知されているのが、Mo 固溶体への Si 添加による著しい固溶強化である。事実、最近の河と吉見らの研究⁽¹⁹⁾によれば、Mo 固溶体中に約5%の Si が固溶できることが明らかになっており、これが Mo を著しく硬化させる。近年は、Mo-Mo₅SiB₂-Mo₃Si 三相合金において、Mo 固溶体中の Si 濃度をいかにして低減すべきか、という問いに関心が寄せられている。この問題の解決策として、Mo 固溶体と Mo₅SiB₂ の二相化が考えられる。三相合金中の Mo 固溶体の Si 濃度は、平衡状態図(図 2⁽¹⁹⁾)から明らかのように、Mo-Mo₅SiB₂-Mo₃Si 三相三角形の頂点の組成に相当するため、おのずと高い値となる。そこで、合金組成を Mo-Mo₅SiB₂ 二相域内に制御すれば、Mo 固溶体中の Si 濃度を2%程度まで低減させることができるはずである。

しかし、問題はそれほど単純では無かった。2010年、Brown 大の Kumar らは、Mo 固溶体、Mo-Mo₅SiB₂ 二相材、Mo-Mo₅SiB₂-Mo₃Si 三相材それぞれの高温引張クリープ強度を、世界で初めて報告した⁽²⁰⁾。その結果は第2世代単結晶 Ni 基超合金と比較され、Mo-Mo₅SiB₂ 二相材や Mo-Mo₅SiB₂-Mo₃Si 三相材はもとより、Mo 固溶体でも比較的良好な高温クリープ強度を発揮することが示された(図 3)。これによって、Si や B を添加元素した新規な Mo 基超高温材料への期待はさらに高まった。しかし Kumar らは、Mo 固溶体の比較的良好な高温クリープ強度は、Mo 固溶体に対する Si の固溶強化であることを指摘している。したがって現時点では、破壊靱性と高温クリープ強度に関して、Si の効果は全く正反対の評価が与えられていることになる。しかしそれ以上に注意すべきことは、吉見の分析によれば、Kumar らが報告した上記 Mo 固溶体の高温クリープ強度は

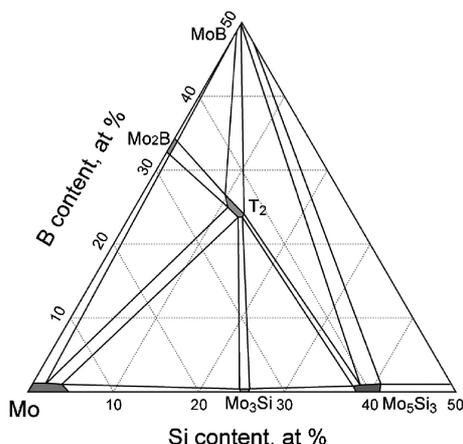


図 2 1800°Cにおける Mo-Si-B 系平衡状態図⁽¹⁹⁾。

実用 Mo 合金 TZM とほぼ同じ、また残念ながら、二相、三相合金の高温クリープ強度は実用 Mo 合金である TZC や MHC⁽²¹⁾に及んでいないという点である(図 3)。さらに、TZC や MHC はいずれも炭化物分散型の Mo 固溶体基の合金であることから、Mo-Mo₅SiB₂ 二相合金や Mo-Mo₅SiB₂-Mo₃Si 三相合金に比べて、破壊靱性という観点でもはるかに優れているはずであり、一瞬 Mo-Si-B 合金の魅力が薄らいだかに見えた。

(3) 新規 Mo 基超高温材料に向かって

それでは、なぜ実用 Mo 合金は Ni 基超合金を置き換えて、例えば高圧タービンプレード等に応用されなかったのか? 吉見は、主に2つの理由があったものと推測する。1つめは、耐酸化性の問題である。実用 Mo 合金は、保護皮膜を形成する Cr や Al, Si といった元素を含んでいない。したがって、耐酸化性に関しては全く期待ができず、耐酸化コーティングのみに頼らざるを得ない状況である。もう一つの理由は、密度の問題である。高圧タービンプレードへの応用という点では、こちらの方の障害が大きいのかかもしれない。Mo 合金の密度はおよそ 10 g/cm^3 である。Ni 基超合金の密度が $8\sim 9 \text{ g/cm}^3$ であるから、Mo 合金の方がわずかに重いことになる。わずかな違いに見えるが、高速回転するタービン部では強い遠心力が作用するため、タービンプレードの密度が 10 g/cm^3 ともなれば、ローター部の設計を根本的に変える必要が出てくる。少なくとも、Mo 基合金の密度を Ni 基超合金と同じにデザインできない限り、Mo 合金が Ni 基超合金を置き換えて高圧タービンプレードに利用されることは無いだろう。ちなみに、前述の Mo-8.5 at%Si-13.2 at%B 合金の密度は約 9.3 g/cm^3 であり、依然 Ni 基超合金の密度に比べて少々高い。

そこで吉見らは、上記の問題を全て解決できるかもしれない、新しい Mo 基の合金系を見出した。それが、TiC を添加

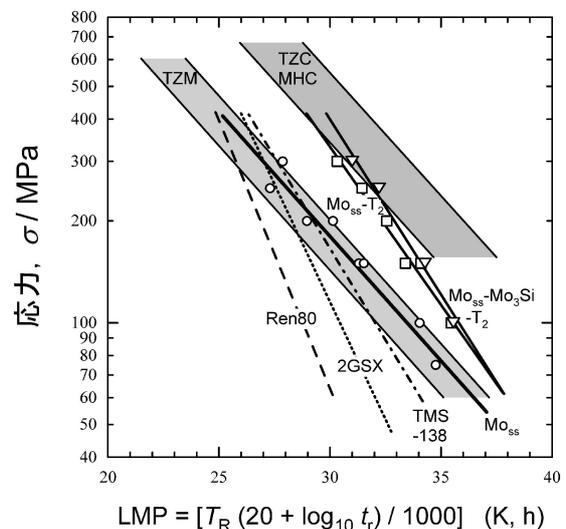


図 3 各種 Mo 合金と Ni 基超合金のクリープ応力とラーソン・ミラー因子の関係⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

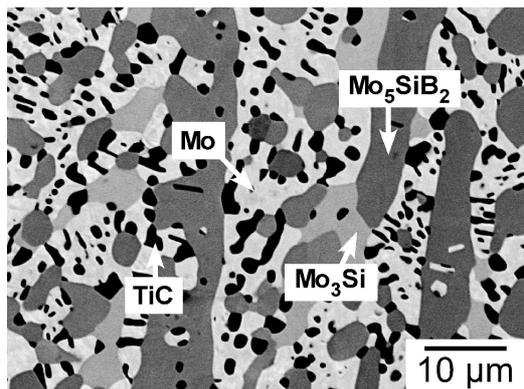


図4 アーク溶解法によって熔製後、1800°C、24時間熱処理した Mo-Si-B-TiC 合金の微細組織の反射電子像⁽²²⁾。

した Mo-Si-B 合金である⁽²²⁾。この合金中では Mo 固溶体や、Mo₅SiB₂、さらに Mo₃Si がいずれも TiC と相平衡する(図4)ため、Mo-Si-B 合金の特徴を維持しながら TiC の体積率を自在に変化させることができる。そこで例えば TiC の体積率を20%にすると、Mo 固溶体の体積率が60%ほどであっても、合金全体の密度は 9 g/cm³ を下回る。また、凝固過程で共晶反応により組織の微細化や均質化を図ることができ、組織制御が容易になるなどの利点もある。現在、この Mo-Si-B-TiC 合金の高温強度や室温の破壊靱性などを調査中である。今後、新規な Mo 基超高温材料創製に向けて、組成の最適化や新たな合金元素の選択などのほかに、組織制御のための材料プロセッシング、さらには耐酸化性の付与のための対策など、さらに多くのことを検討する必要がある。

以上、本節では、1996年から始まった新しい Mo-Si 金属間化合物研究の動き、そして Mo 基超高温材料研究に至までの15年間にわたる変遷を簡単にまとめた。15年間、時には渦中の研究者の一人として、時には隣の芝生を羨望の眼差しで見つめる童幼のごとく、Mo-Si 系合金研究の流れに身を置く結果となったが、結局はナノテクノロジーとは無縁な研究テーマで一命をつなぐことができた。Mo 基超高温材料が世に出現するその瞬間を、ただただ目の当たりにしたいと願って止まない。

3. 構造用金属間化合物研究から生体用形状記憶・超弾性合金の研究へ

(1) 金属間化合物としての NiTi の研究

金属間化合物の高温構造材料としての実用化には、3つの課題があるとされる。すなわち、(1) 室温延性(靱性・加工性)、(2) 高温強度(クリープ)、(3) 耐酸化性、である。多結晶体の変形では、von Mises の条件を満たす必要があり、転位が活動しやすいよう、対称性が高く単位格子の小さい結晶構造が良いとされる。また、耐クリープの観点からは高融点であり、耐酸化性からは安定な被膜を形成するために Al, Cr, Si, Ti などを構成元素として含む化合物が良いとされる。こ

れらから、1980年代初期には高温構造用金属間化合物として、B2 型 FeAl や NiAl, L1₀ 型 TiAl, L1₂ 型 Ni₃Al が主に研究されていた。ちなみに、筆者らが大学院生から助手の頃は、吉見は FeAl, 細田が NiAl, 中野は TiAl の研究をそれぞれ行っていた。筆者のうち、細田は、当初、第三元素添加により B2 相を安定化した構造用 NiTi の機械的性質の研究を行っていた。なお、形状記憶合金としては TiNi, チタンニッケル、またはニチノールと言われることが多いが、金属間化合物分野では NiTi またはニッケルチタンと言われることが多いので、本稿ではこちらを使う。NiTi は実用形状記憶合金としてよく知られているが、さらに、耐摩耗性も良く、さらに防振性が高いなどの機能も有する多機能な金属間化合物である⁽²³⁾。室温延性に関しては、B2 型 NiTi のすべり系は<100>{011}とされており⁽²⁴⁾、それでは von Mises の条件を満たさないので多結晶材料の加工はできないはずだが、例外的に冷間加工ができる金属間化合物である。転位によるすべり変形は、形状記憶合金として利用する場合には、形状記憶の不完全性につながるため邪魔者と思われるがちである。実際、実用化には、転位による残留ひずみが入らないようにするための形状記憶・超弾性の安定化が極めて重要となる。このような処理を形状記憶・超弾性処理という。これは、マルテンサイトによる変形を抑制しないように、かつ、すべり変形を効果的に抑制することによって達成できる。しかし、そのために最も重要な強化法は、冷間加工による加工硬化である。すなわち、加工、転位によるすべり変形は、形状記憶合金の特性向上に不可欠なプロセスなのである⁽²⁵⁾。NiTi の高温変形については、他の B2 型化合物同様、体心立方基調の結晶構造であり拡散が起りやすいために、高温強度はあまり高くない⁽²⁶⁾。耐酸化性については、本合金の被膜は酸化チタンであり、700°C以上で大きく酸化が進むため⁽²⁷⁾あまり良くは無いが、大気中の熱間加工ができる程度には良いこと、および、チタンと同程度の耐食性を有するなど、耐食性は良好なことが知られている⁽²⁸⁾。相安定性に関しては、Ni-Ti 二元系状態図には 630°C で NiTi → Ni₃Ti + NiTi₂ の共析分解が明記されているが⁽²⁹⁾、実際に NiTi を 600°C 以下で熱処理しても共析分解は認められない。以前の状態図では低温まで安定な相と描かれており⁽³⁰⁾、現在でも一部の研究者は、NiTi は低温まで安定であると考えている。なお、Ni 過剰側組成の NiTi を 400-500°C で熱処理すると平衡状態図には無い準安定相 Ni₄Ti₃ が生成する⁽³¹⁾。この Ni₄Ti₃ は Ni-Ti 系で最も重要な析出物であり、形状記憶・機械的特性を劣化させずに NiTi を大きく強化する唯一の第二相である。このように、広く実用化されている NiTi ではあるが、実は塑性変形挙動や相安定性の詳細について、今でもまだまだ不明な点が多いのが現状である。

NiTi 合金を、B2 相が安定な温度域だがマルテンサイト変態温度 M_s よりも少し高い程度の温度で変形させると、温度上昇にともない見かけの降伏応力が上昇する、いわゆる強さの逆温度依存性が見られることがある⁽³²⁾。これは L1₂ 型の一部に見られる Kear-Wilsdorf 機構⁽³³⁾によるものではな

く、応力誘起マルテンサイト変態によるものであり、誘起応力が Clausius-Clapeyron の関係式 $d\sigma/dT = -\Delta H/\epsilon T$ に則って試験温度の増加に対し線形に増加することによる。なお、ここで、 σ は見かけの降伏応力(マルテンサイト誘起応力)、 T は試験温度、 ΔH は母相からマルテンサイト相への変態エンタルピー変化、 ϵ は変形方向への変態ひずみ、である。このような強さの逆温度依存性は、組成にもよるが、通常の NiTi では超弾性の発現する室温近傍の温度範囲で見られる。しかし、より B2 相が安定で、応力誘起変態が起きない高温領域である 200-400°C においても降伏応力と加工硬化係数に逆温度依存性が見られる⁽³⁴⁾。これは CoTi⁽³⁵⁾ のようなすべりによるものと、Ni₄Ti₃ の析出強化によるものの 2 つの可能性があり、これもまだ十分には解明されていない。

(2) 添加元素置換挙動と欠陥構造

NiTi の B2 相の塑性変形の研究において、室温でも高温相の B2 相を安定化し、マルテンサイトによる変形が起きないようにするためには、非化学量論組成で、かつ、単相化のために第三元素の添加が必要となる。なお、L1₂ 型 Ni₃Al の研究でも、単結晶作製のために L + NiAl → Ni₃Al の包晶反応⁽³⁶⁾を抑制する必要がある、第三元素添加が行われることが一般的である⁽³⁷⁾。非化学量論組成や第三元素の添加は、解析が複雑になるため基礎研究では嫌われることもあるが、相や組織の単純化ができるため、二元系合金と比べむしろ解析が容易になる場合もある。かつて、東京工業大学鈴木朝夫先生は、実験的には真の意味での化学量論組成化合物は作製できず、必ずどちらかの構成元素が過剰となる非化学量論組成となるため、非化学量論組成の化合物の性質を外挿することで化学量論組成における性質を求めるべき、と良く言われていた。さて、添加元素を含む金属間化合物では、第三元素の置換サイト、および、構成元素の非化学量論組成からのずれに伴う欠陥構造により、固溶強化や欠陥強化の度合いが変わり、また、逆位相境界エネルギーなどの面欠陥エネルギーの変化により転位の分解形式や活動様式などが変化し、したがって、解析にあたり、その原子配列を知ることが重要となる。しかし、当時は第一原理計算なども発達しておらず、添加元素置換挙動や欠陥構造のタイプを知ることは難しい問題であった。なお、欠陥構造とは、化学量論組成より過剰となる原子が異なる原子サイトを占める置換型(反構造)欠陥、不足する原子サイトに構造空孔が生成する空孔型(構造)欠陥、に大別される。欠陥構造のタイプや添加元素の置換挙動は、半経験論として、(1) 電子化合物の場合には電子原子比 e/a を一定化するように構造空孔が入る、(2) 大きな原子は小さな原子サイトに置換できず空孔となる、(3) 周期律表で同族の元素は同じサイトに入る、(4) 同程度の大きさの原子は同じサイトに入る、(5) 3 元系状態図上で単相領域の伸びている方向に添加元素が置換する、などと言われていた⁽³⁸⁾。もちろん、これらは半経験則として正しい。しかし、例えば、51 at% Ni-48 at% Ti-1 at% Co などの組成の NiTi 合金を考えると、果たして、添加した Co は、化学量論組成よりも過

剰な Ni を押しつけて Ni サイトに入るのか、あるいは過剰な Ni とともに不足する Ti サイトに入るのか、あるいは、Ni も Co もともに Ni サイトに置換し、その結果、原子数的に不足する Ti サイトに構造空孔が導入されるのか？さらに、温度上昇にともない、長範囲規則度も変化し、物性にも影響を与える。このようなモチベーションから、原子間結合エネルギーを基に、添加元素を含む非化学量論組成金属間化合物の原子配列の予測手法を構築することを試みた。その結果、これらの原子配列については実験的な研究も多々あるが、規則度が高い場合にはかなり精度良く予測できるようなもなった⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾。一例として、図 5 に擬基底状態(絶対零度直上)における NiTi の第三元素置換挙動を示す。図中、Ni サイト優先置換元素と書かれた領域の元素は、組成に依らず Ni サイトを占有し、逆に Ti サイト優先置換元素と書かれた領域の元素は常に Ti サイトに置換する元素である。また、両サイト置換元素と書かれた領域は、Ni および Ti が化学量論組成より不足するサイトを占める第三元素である。なお、その後の研究により、さらに、両サイト置換原子について、① 図中 Ni と Ti を結ぶ線上およびその近傍にある添加元素 (Fe など) が置換する場合、エネルギー状態がほとんど変化しないため、NiTi に大量に固溶できるが、② その線より原点方向に近づくほど(図中で右上側, Cr, Mo など), NiTi と第三元素 X の二相分離傾向となり、固溶限が減少していくこと、③ その線より左下側で、どちらの化合物形成エネルギーも負に大きくなる元素ほど (Al, Si など), 3 元化合物が安定化するため、やはり NiTi への第三元素の固溶限が減少すること、などが解明できた。このように、この種のグラフより、第三元素の置換挙動や固溶限なども理解・予想することができる。これは、多元系における相領域の予測⁽⁴¹⁾も含め、細田のその後の形状記憶合金の研究開発に大きく影響を与えることになった。なお、蛇足であるが、このような研

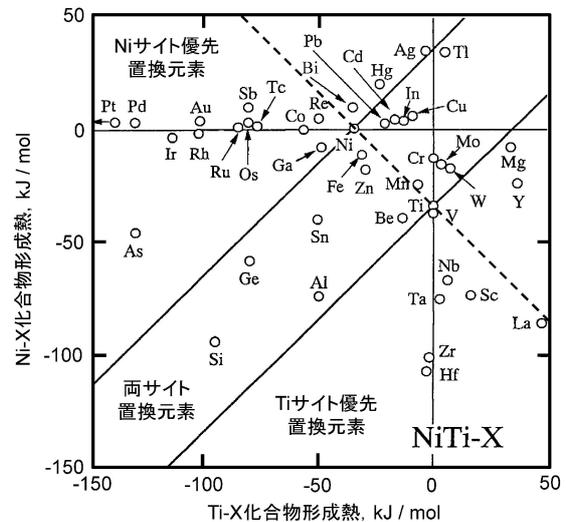


図 5 擬基底状態解析による NiTi への第三元素置換挙動の計算結果。なお、両構成元素 Ni-Ti を結ぶ線を追加してある⁽³⁸⁾。

究を通じて、金属学会講演大会にて筑波大学宮崎修一先生と知り合い、毎回の講演大会の度にNiTiの研究についてディスカッションさせて頂いたり、実験データを頂くようになった。そのようなことが無ければ、その後、細田が筑波大学に勤務することは無かったかもしれないとつくづく思う。是非、大学院生や若手研究者の方々は、講演大会では単に発表のみではなく、遠慮無い積極的な質疑や、個別にでも色々な先生方に議論や質問をぶつけてみていただきたいと思う。

(3) マルテンサイト変態温度と置換挙動、規則度の関係

1994年から細田はアメリカのワシントン大学井上漢龍先生の研究室に留学させて頂くことになり、本格的に形状記憶合金の研究に足を踏み入れることになった。そこで、以上のような金属間化合物の研究を、無拡散変態に応用することを試みた。NiTiの M_s に及ぼす添加元素の影響については系統的な研究があり、 e/a に依存することが知られている⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾。しかし、3d遷移金属元素の中でCrはこの関係から外れている。同様のずれはTiPdへのV添加でも見られる⁽⁴⁰⁾。このようなずれは、組成的に予想した置換挙動と実際の原子配列のずれにより起こるのではないかと考え、置換挙動や欠陥構造を考慮する方法を考えた。そこで、一般的に、 M_s は組成変動に対し線形に変化するという実験事実から、第三元素Xを含む非化学量論組成AB化合物の M_s について、次のような関係式を提唱した。

$$M_s^{\text{EXP}} = M_s^0 + \sum_{i=A,B,X} \sum_{j=A,B} \Delta M_s^{i \text{ at } j} C^{i \text{ at } j} \quad (1)$$

ここで、 M_s^{EXP} は実験的に得られる M_s 、 M_s^0 は化学量論組成ABが完全に規則化したときの M_s であり、 $\Delta M_s^{i \text{ at } j}$ は1at%の*i*原子が*j*サイトを占めたときの M_s の変化量、および $C^{i \text{ at } j}$ は*j*サイトを占める*i*原子の濃度(at%)である。ただし、 $i=j$ の時の ΔM_s は0である。添加元素による M_s 変化はそのサイトにおける価電子濃度に比例するとすれば、組成的にTiサイトに置換するようにCrを添加したNiTiにおいて、他の添加元素と同じ e/a 依存性を示さない理由は、実際にはCrが両サイトに置換し、CrがNiサイトをも占めるためにその分のNiが追い出されてTiサイトに置換し(反構造欠陥)、その反構造欠陥となるNiによりさらに M_s が低下するためと考えることで説明できた⁽⁴³⁾。これより、各サイトを占める反構造欠陥と第三元素の効果を独立に扱い、その和として変態温度を扱うことができる。また逆に、実験的に求めた変態温度と各欠陥の変態温度変化量を用いると、それぞれの欠陥濃度、すなわち原子配列を予想できることがわかった。第三元素の置換サイトによる M_s への影響を図6に示す。このように、各長周期毎に良い線形性を示し、変態温度は価電子数に対して直線的に変化することがわかる。これらから求めた原子配列の予測値は、ALCHEMIなどによる実験事実⁽⁴⁴⁾などとも良く一致した。このように、マルテンサイト変態温度も、添加元素置換挙動や欠陥構造と密接に関係することが示された。なお、NiTiの M_s の添加元素依存性は、 e/a よりもNi基超合金の材料設計PHASECOMPに使

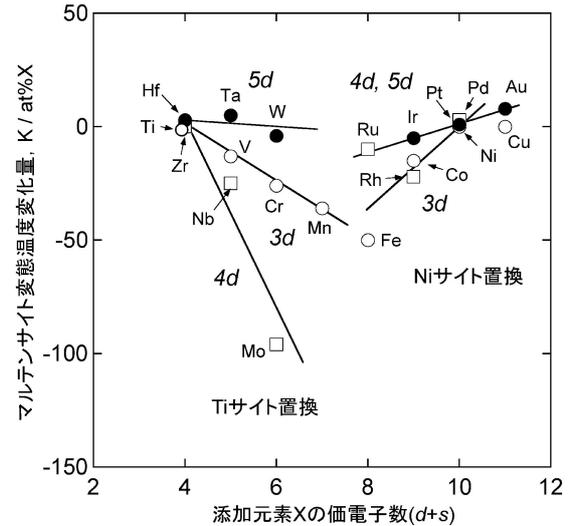


図6 NiTiの M_s に及ぼす第三元素添加による影響をd軌道およびs軌道の価電子数の和で整理した図。ここでは遷移金属元素のみを示し、3d, 4d, 5d各長周期で分けてある。

われる*Nv*値(electron hole number)や、相安定性の整理に用いられるメンデレーエフ数を用いる方がより良く整理できる⁽⁴⁵⁾。このような因子を用いるという発想自身が、金属間化合物の研究者ならではだと思う。

以上は置換挙動の例であるが、より単純に規則度の影響を考えることもできる。NiTiなどの形状記憶合金の動作では、変形-加熱-冷却という温度サイクルが必要となるため、特に冷却速度が律速となり、薄膜でもTiNi二元系合金では数十Hz程度、高速動作を目指して添加元素により変態温度を高めたTi-Ni-Pdでは最高100Hz程度の動作を示す⁽⁴⁶⁾。これに対し、Ulakkoらは、磁気ドメインがマルテンサイトバリエーションと等しくなる場合、結晶磁気異方性を駆動力として双晶変形(バリエーション再配列)が起こることを見いだした⁽⁴⁷⁾。この場合は等温動作であるため、NiMnGaなどの磁性形状記憶合金は、形状記憶合金としての大歪みと、kHzレベルの高速駆動を兼ね備えた新規アクチュエータ材料として期待でき、以後、世界的に研究が盛んである。さて、NiMnGaは、高温から順にbcc→B2→L2₁(ホイスラー)という規則-不規則変態を有する金属間化合物である⁽⁴⁸⁾。このマルテンサイト変態温度とキュリー温度は e/a により整理できることが報告されている⁽⁴⁹⁾。しかし、同じ e/a 値となる合金でも、 M_s のずれの範囲は100K程度にもなる。このような規則-不規則合金の場合、長範囲規則度*S*はあまり高くなり、かつ、熱処理条件により規則度が変わる。NiMnGaでも熱処理による規則度の変化については報告がある⁽⁵⁰⁾。しかし、NiMnGaの場合、急冷でも不規則相(bccとB2)が凍結されずにL2₁相が形成されることもあり、2000年までは、変態挙動を考慮して規則化熱処理を行っていた研究例は細田の知る限り無かった。そこで、規則化熱処理条件を変え、異なる規則度のNiMnGaを作製し、DSCにより M_s を、X

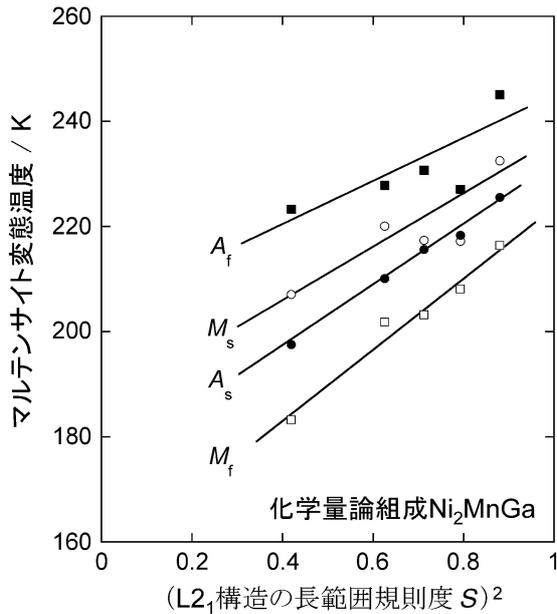


図7 NiMnGaのマルテンサイト変態温度とL2₁母相における長範囲規則度Sの関係⁽⁵¹⁾. Sの低下にともないM_sが低下する. なお, SはX線回折プロファイルの規則格子反射強度と基本反射強度の比を用いて求めている.

線回折測定により規則度を測定し, その関係を調べることとした⁽⁵¹⁾. その関係を図7に示す. 横軸はS²であり, 図より, 規則度の二乗に比例し規則度が低下するとM_sが低下することがわかる. なお, AB二元合金において, 規則度Sの二乗を原子配列で考えた場合, マクローリン展開の1次項までならば, 式(1)と等価と言える. このように, 組成を変えなくても, 規則度により変態温度を変えることもできることを明らかにした.

(4) 生体用形状記憶・超弾性材料への展開

現在では, これらの知見を活かし, 生体用形状記憶材料への展開と開発を行っている. 特に超弾性材料は, 超弾性状態における見かけのヤング率がほぼゼロであるため, 極めて柔らかい. このため, 生体軟組織用, 特にステント, コイル, カテーテルなど血管内治療器材として適している. 現在はNiTiが使われているが, Niが金属アレルギー性の強い元素であることから, Niなどの生体アレルギー性元素を用いない, より安全な生体用形状記憶材料が求められている. また, 手術では, レントゲン撮影を繰り返し行い治療器材の場所を確認しながら設置を進めるのであるが, NiとTiもともに3d遷移金属で軽いため, レントゲンに写り難いという欠点もある. そこで, 細田らはAuTiに着目した. AuTiは形状記憶合金であり, 両構成元素とも生体適合性が良く, また, Auがレントゲン造影性に優れる元素でもあることから, AuTiはNiTiを超える医用機能材料として期待できる. しかし, AuTiは化学量論組成においてM_sが607°Cの高温形状記憶合金であり, このままでは人体に使用することはできな

い. そこで, CoTiが安定なB2相であること, および, AuTiとCoTiが全率固溶体を形成するとの予測を基に, AuTiのAuサイトにCoを置換することで, M_sを607°Cから連続的に体温以下にまで低下できることを見だし, また, 室温での超弾性の発現にも成功した⁽⁵²⁾. 現在は, デバイス化に必要な細線化加工技術の研究も進めている.

また, 体内治療機器として, 外部からの磁場で操作できる磁性形状記憶合金についても着目し, NiMnGa粒子分散樹脂複合材料の開発を進めている⁽⁵³⁾. この場合, 金属間化合物によく見られる粒界脆性を利用して, 多結晶インゴットを機械粉碎することで単結晶状NiMnGa粒子を作製し, それを延性的かつ生体に安全な樹脂と複合化することで, 磁場で駆動できるアクチュエータ材料となる. この開発では, 粒界脆性に加え, さらにホイスラー構造の金属間化合物では転位が活動し難いことを有効に活用している. さらに, Ti-Nb系やTi-Mo系などのβ-Ti系生体用超弾性合金⁽⁵⁴⁾も, これらは不規則合金ではあるが, 相安定性の設計指針を利用し開発した合金である. また, 「金属間化合物学」から応用できる強化法や組織制御なども活用している. いずれの材料も, 実用化にはしばらく時間が必要であると感じているが, 高温構造用金属間化合物の実用化にチャレンジしていた際の, 「室温延性, 高温強度, 耐酸化性」の克服と比べると随分と楽には感じる. 脆性も, むしろプロセス的には有利になるときもあるなど, 金属間化合物の基礎研究から得られた知見を他の分野に応用することはまだまだ他にも広く利用できると感じており, それにより, 今後もさらに広い分野で新機能・構造材料が開発できると確信している.

4. 構造用金属間化合物研究から生体骨組織・生体材料研究へ

(1) 金属間化合物の塑性異方性と高次規則構造

構造用金属間化合物の特異な力学特性の原因は, その特異な原子種の規則配列に依るものが多い. Ni基超合金を超える高温比強度の実現のためにターゲットとされたTi-rich TiAl金属間化合物, さらにその遙か上の超高温での耐用を目指すシリサイドは, 結晶構造の異方性ゆえに特定方向に対し特に優れた高温強度や異常強化現象を引き起こす⁽²⁾⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾. さらに, Ni₃X (X = Al, Nb, Tiなど)化合物⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾, そして一部の遷移金属ダイシリサイド⁽⁵⁶⁾は, 強固な異種原子結合に基づく規則原子配列から, 合金組成や温度に依存して相安定性が変化し, 結晶構造や異種原子配列をある程度まで自在に操ることが可能となる. その上, 金属間化合物の特徴である異種原子の配列が, さらに高次に発現する場合もあり, Al-rich TiAl金属間化合物⁽⁵⁹⁾やNi-Mo系金属間化合物⁽⁶⁰⁾では, それぞれベースの規則配列に加え, 濃度変調により「規則相中の規則相」⁽⁶¹⁾ともいうべき様々な高次規則構造が現れ, 力学特性にも強い影響を与える.

具体的には, 例えば化学量論組成よりも数% Ti側のTi-rich TiAlでは, γ母相と僅かに存在するα₂相との二相組織

において、優れた強度、延性バランスを発揮する。その原因究明と特性改善に向けた合金探索や組織制御が行われてきたが、この化合物の最大の特徴は、層状組織の形成にある。この組織は、 $L1_0$ 型構造を持つ γ 相の $\{111\}$ と $D0_{19}$ 型構造の α_2 相の (0001) とが類似な原子配列を持つために整合性を保ちつつ層界面を形成する⁽⁶²⁾。層状組織の特性解明には、層状組織を一方に揃えたTiAl-PST結晶が重要な役割を担ってきた⁽⁵⁵⁾。中でも層状組織に存在する α_2 相の体積率は、僅か10 vol%程度であるにもかかわらず、TiAl-PST結晶の力学特性は、 α_2 相の変形モードに強く支配される⁽⁶³⁾。このことは、 α_2 相の結晶系が六方晶であり、結晶学的異方性の強い $D0_{19}$ 型構造を示すことに由来する。さらに、超高温材

料として期待される遷移金属ダイシリサイドにおいても、相安定性の近い $MoSi_2(C11_b)/NbSi_2(C40)$ の2相組織は、積層周期がそれぞれ2層、3層と異なるだけで、**図8**に示すような $(110)_{C11_b}$ と $(0001)_{C40}$ からなる層状組織を形成するとともに、力学特性は異方性を示すようになる⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁵⁾。

こうした金属間化合物の示す結晶学的異方性にヒントを得て、骨組織の微細構造と機能の解明、さらには骨再生やインプラント設計に活かすための研究が始まった。

(2) 骨組織におけるアパタイト/コラーゲンの配向性解析

金属間化合物において、強化相としての役割を担う対称性の低い異方性結晶構造は、一般的には多結晶におけるvon Misesの条件を満足できない場合が多く、結晶粒界でのひずみの連続性を保てないことから、しばしば破壊に至る。ところが、自然界の重力下のもとで多様化した植物や生体組織は、むしろ特定方向に異方性を強く発揮し、しかもマルチスケールにてその機能を協調的に発現させる場合が多く見受けられる⁽⁶⁶⁾。生体組織の中でも構造・機能特性を発揮する骨もその典型例であり、その主要成分であるコラーゲンとアパタイトは、コラーゲンの走行に対して、六方晶系のアパタイト結晶子の c 軸がほぼ平行に配列することで力学特性に異方性を与える⁽⁶⁷⁾。これは必要な方向に必要な機能を発揮するための自然が勝ち得た構造であると考えられ、骨部位に応じてアパタイト/コラーゲンの配向性には大きな違いが生じる⁽⁶⁸⁾⁽⁶⁹⁾。

骨組織の評価は、現状では、レントゲンやCT(Computed Tomography)等によってアパタイトの密度(BMD: Bone Mineral Density)を基準とした解析が主流であるが、アパタイトが六方晶系の異方性の強い結晶構造を持つナノ結晶子であることに注目すれば、集合組織を微小領域X線回折法や透過型電子顕微鏡法により解析することで、骨組織の微細構造の評価が可能となる⁽⁷⁰⁾。

図9に示すように、成熟骨皮質骨部にて、数10 nmオーダーのアパタイト結晶子は、部位に応じたユニークな c 軸配向性を示す⁽⁶⁹⁾。尺骨(長管骨)、下顎骨、椎体骨では、それぞれ、骨長軸方向(C)、近遠心方向(C)、頭尾軸方向(C)に沿った一軸配向性を示す。一方、膜性骨化により扁平骨を形成する頭蓋骨では、B、C方向を含む骨面内に沿った2次元配向性を示す。さらに、下顎骨における歯冠直下では、近遠心方向(C)よりもむしろ咀嚼荷重方向(B)に強い配向性を示すようになる。こうした部位に応じた特徴的な配向化は、*in vivo*での応力分布と深く関連しており、特に強い c 軸配向性の認められた軸方位は、*in vivo*での最大主応力方位と一致する。

(3) アパタイト配向性を基準にした再生・疾患骨の解析と配向化機構の解明

アパタイト配向性は、正常骨の部位に依存した応力分布のみならず、再生骨や遺伝子変異を含む疾患骨に対しても敏感に変化する⁽⁷¹⁾。例えば、欠損骨部が再生された再生骨のア

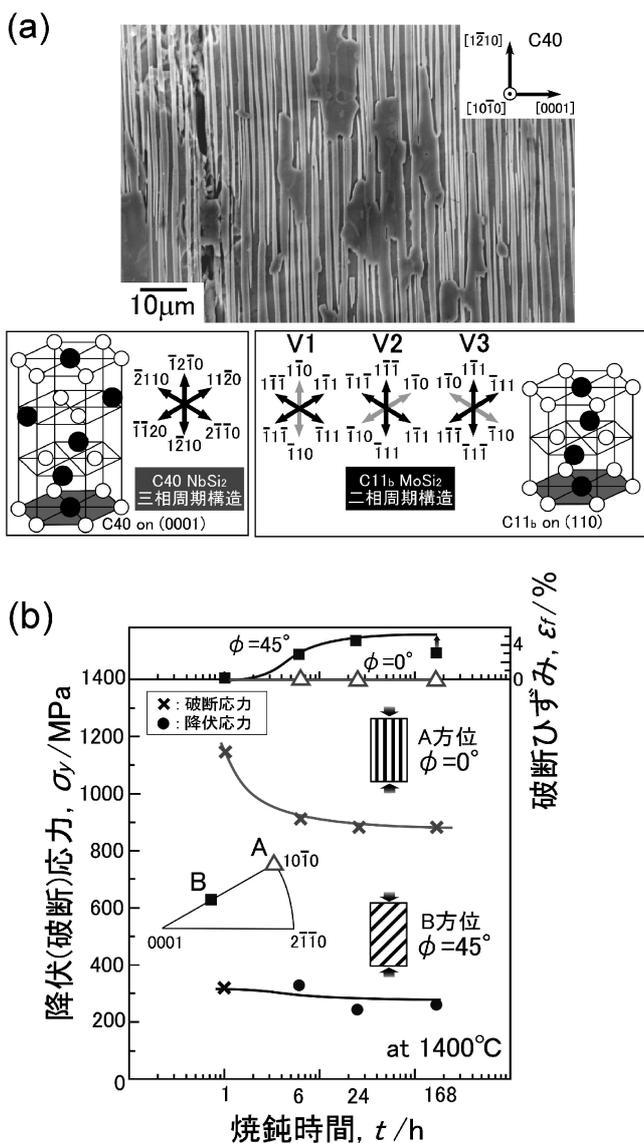


図8 $MoSi_2(C11_b)/NbSi_2(C40)$ からなる層状組織(図(a)). 積層周期がそれぞれ2層、3層と異なるだけで、両者は類似の結晶面をもち、その $(110)_{C11_b}$ と $(0001)_{C40}$ が、積層することで高温強度に優れ、特定方位への降伏応力の異方性を示す(図(b))層状組織となる。 $C11_b$ 構造相は、 $C40$ 相に対して、3つのバリエーションを持つ⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁵⁾。

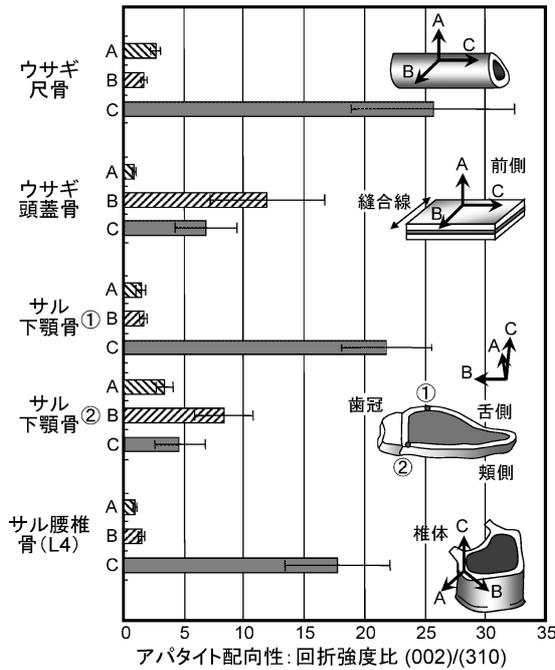


図9 代表的な生体骨成熟皮質骨でのユニークな生体アパタイトの配向性⁽⁶⁹⁾。骨部位に応じて配向性は大きく変化し、正常骨では、*in vivo* 応力分布や成長などが支配因子となる。この場合、無配向時には約2の値を示し、骨部位に応じた特徴的なc軸配向性を示す。

アパタイト配向性の回復は、骨密度の回復に遅れて進行するとともに、その力学特性は配向性によってほとんどの再生期間支配される⁽⁷²⁾。この原因の一つは、応力感受細胞としてのオステオサイト(OCY)周囲の母相が欠損部に不完全に構築されることから、*in vivo*での応力が、正常にOCYに伝わらないことにある。このことは、最先端の骨再生技術を用いても、骨の微細構造までを初期から健全化することは困難であり、そのためには配向化を促すようなバイオマテリアルの開発が必要であることを意味する。一つの方策として、骨異方性構造にマッチングさせた異方性スキャフォールドは、骨配向化を促進することが見出されている⁽⁷³⁾。

超高齢化社会の我が国においては、骨疾患患者数の増大も大きな社会問題となっている。変形性関節症(OA)、原発性・続発性骨粗鬆症、咀嚼障害、遺伝子欠損による骨系細胞の機能不全や不在、薬剤投与などもアパタイト配向性を大きく変化させる要因となる⁽⁷⁴⁾。

こうした配向性の変化は、ヤング率をはじめとする骨力学特性にも影響を与え、配向性と力学特性の間には強い相関を見出すことができる。ヤング率についていえば、「*in vivo* 応力分布⇔BAp配向性⇔ヤング率の異方性」という関係が導かれ、メカノセンサーとしてのOCYの働きが極めて重要である。つまり、ヤング率に代表される骨力学特性は、骨密度よりも配向性に対して敏感であり、配向性が「骨質」を表す指標として極めて重要な役割を發揮する。

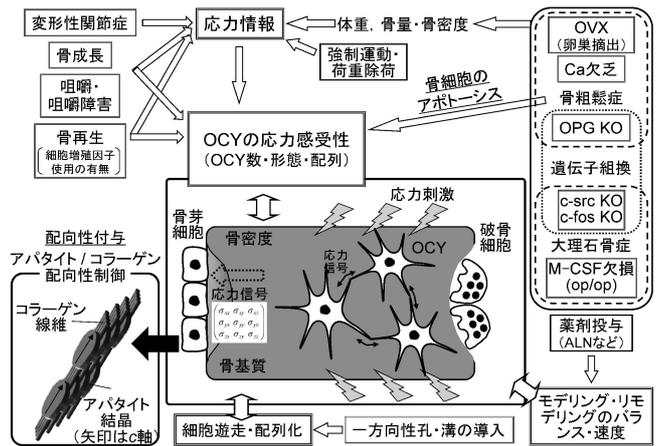


図10 様々な支配・影響因子に基づく骨系細胞レベルでのアパタイト/コラーゲン配向性制御機序⁽⁷⁴⁾。

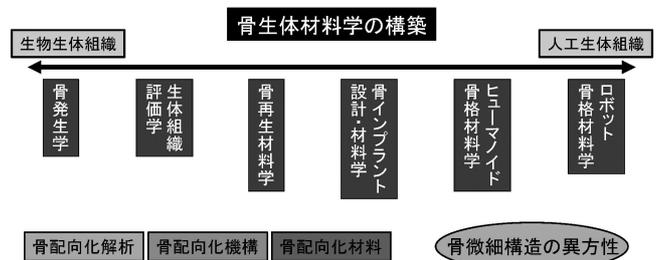


図11 骨生体材料学の概念図。生物生体組織から人工生体組織までを連続的に捉え、有機的に段階ごとに結合することで、新たな学問分野、技術・医療分野の構築を目指す。

図10には、これまでの中野らの研究で明らかになった配向性に作用する因子について示している。変形性関節症、骨成長・咀嚼、骨再生、OVX(卵巣摘出)、Ca欠損食の投与、遺伝子組み換え、強制運動等の様々な因子の変化に応じて、応力情報、OCYの応力感受性、モデリング・リモデリングサイクルの速度を介して、アパタイト配向性は影響を受ける⁽⁷⁴⁾。

(3) アパタイト/コラーゲン配向性に注目した骨インプラントデザイン

必要な方向に必要な力学特性を發揮できるようにアパタイト/コラーゲンの配向性は調整されている。したがって、失った骨機能を取り戻すためには、完全な骨再生から、体内に残留する様な骨機能代替のための人工物の適用に至るまでの全ての局面において配向性の付与・最適化を念頭に置く必要がある⁽⁷⁵⁾。そのためには、骨類似配向化構造を持つ材料の開発から、骨が主応力方向に配向化することを利用した骨インプラントのデザイン等、これまでの骨量・骨密度に注目した既存概念から、配向化促進を常に意識したバイオマテリアルデザインへと意識を変えていく必要がある。このためには、生物生体組織から人工生体組織までを連続的に捉え、発

生学からロボット材料学に至るまで、重みを変えつつ、連続的に融合し理解するための骨生体材料学ともいべき新たな学問体系が必要になるものと考えている(図11)。

異方性構造そして異方性力学特性を発揮する金属間化合物研究からヒントを得てスタートした骨への結晶学的・材料学的アプローチは、骨密度に代わる新たな指標として、アパタイト/コラーゲン配向性が極めて有力な手段であることを明確に示しており、骨組織評価、疾病診断から骨インプラントデザインに至るまでの幅広い領域にわたって、その適用が可能であるものと期待される。

5. おわりに

本稿では、「金属間化合物学」を出発点として、グリーンイノベーション分野、ライフイノベーション分野へとスピノフした3つの研究について紹介した。それぞれの研究は、最先端・次世代研究開発支援プログラムとして、「究極の耐熱性を有する超高温材料の創製と超高温特性の評価(研究代表者:吉見享祐)」、「3大成人病の革新的血管治療を実現する安全・高X線造影性・磁場駆動形状可変材料の発展(研究代表者:細田秀樹)」、「骨微細構造から学ぶ骨生体材料学の構築と骨配向化制御(研究代表者:中野貴由)」として、現在進行中である。構造用金属間化合物そのものの研究も、エネルギー確保や低炭素社会の実現の観点から、超高温耐熱性シリサイドをはじめとする金属間化合物やそれを含む次世代超合金への期待が高まり、第二波金属間化合物ブームが欧州や日本をはじめとするアジア地域で到来している。こうした構造用金属間化合物、さらにはこれに派生した生命科学・医療分野をも含む多くの研究分野に対して、日本の担うべき役割は大きい。これは、とりもなおさず金属間化合物研究が、世界に先駆けて先人の日本人研究者らによって構造用金属間化合物として学問の構築と実用化を両輪として発展させてきたアドバンテージによるものが大きい。こうした中で育った多くの金属間化合物研究を礎におく研究者たちが、今後大きく形を変えていくであろう金属間化合物研究のさらなる発展に貢献していくことが期待される。異種原子配列ゆえの特性に由来し、原子レベルからのボトムアップ的な研究・学術基盤の構築を行ってきた先人たちの先見性を見習い、さらにそれを超えるアイデアを基軸として、この分野のさらなる発展と金属系材料学のイノベーションに繋げていきたい。

本研究は、最先端・次世代研究開発支援プログラム(JSPS)(2010年度~2013年度)の支援によって現在進められている。さらに、2011年10月15日には、東京工業大学において、東京工業大学・大阪大学・東北大学の3大学主催のもと、筆者ら3名による国民への情報公開に基づく公開講演会「次世代材料が創る新しい世界」が開催された。こうした公開講演会は、2012年度、2013年度も引き続き、大阪、仙台でそれぞれ開催される予定である。

文 献

- (1) 齋藤安俊, 北田正弘: 金属学のルーツ, 内田老鶴圃, (2002).
- (2) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi: Prog. Mater. Sci., **34**(1990), 1-148.
- (3) 山口正治, 乾 晴行, 伊藤和博: 金属間化合物入門, 内田老鶴圃, (2004).
- (4) M. K. Meyer and M. Akinc: J. Am. Ceram. Soc., **79**(1996), 938-944.
- (5) M. K. Meyer and M. Akinc: J. Am. Ceram. Soc., **79**(1996), 2763-2766.
- (6) F. Chu, D. J. Thoma, K. McClellan, P. Peralta and Y. He: Intermetallics, **7**(1999), 611-620.
- (7) F. Chu, D. J. Thoma, K. J. McClellan and P. Peralta: Mater. Sci. Eng. A, **A261**(1999), 44-52.
- (8) K. Yoshimi, M. H. Yoo, A. A. Wereszczak, S. M. Borowicz, E. P. George and R. H. Zee: Scr. Mater., **45**(2001), 1321-1326.
- (9) K. Yoshimi, M. H. Yoo, A. A. Wereszczak, S. M. Borowicz, E. P. George, E. Miura and S. Hanada: Mater. Sci. Eng. A, **A329-331**(2002), 228-234.
- (10) K. Ito, K. Ihara, K. Tanaka, M. Fujikura and M. Yamaguchi: Intermetallics, **9**(2001), 591-602.
- (11) K. Ihara, K. Ito, K. Tanaka and M. Yamaguchi: Mater. Sci. Eng. A, **A329-331**(2002), 222-227.
- (12) H. Nowotny, E. Dimakopoulou and H. Kudielka: Monatsh. Chem., **88**(1957), 180-192.
- (13) K. Yoshimi, S. Nakatani, N. Nomura and S. Hanada: Intermetallics, **11**(2003), 787-794.
- (14) D. M. Berczik: United States Patent, 5, 595, 616(1997).
- (15) D. M. Berczik: United States Patent, 5, 693, 156(1997).
- (16) J. H. Schneibel, M. J. Kramer and D. S. Easton: Scr. Mater., **46**(2002), 217-221.
- (17) J. H. Schneibel, R. O. Ritchie, J. J. Kruzic and P. F. Tortorelli: Metall. Mater. Trans. A, **36A**(2005), 525-531.
- (18) J. J. Kruzic, J. H. Schneibel and R. O. Ritchie: Metall. Mater. Trans. A, **36A**(2005), 2393-2402.
- (19) S.-H. Ha, K. Yoshimi, K. Maruyama, R. Tu and T. Goto: submitted Mater. Sci. Eng. A for publication.
- (20) P. Jain and K. S. Kumar: Acta Mater, **58**(2010), 2124-2142.
- (21) J. A. Shields, Jr.: Adv. Mater. Process., **142**(1992), 28-36.
- (22) 宮本慎平, 佐藤徹也, 河星鎬, 吉見享祐, 丸山公一: 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告, **53**(2012), 51-58.
- (23) 細田秀樹: バイオマテリアル, **23**(2005), 114-128.
- (24) D. Y. Li and J. A. Szpunar: J. Mater. Sci. Lett., **11**(1992), 510-511.
- (25) 宮崎修一, 大塚和弘: 日本金属学会会報, **22**(1982), 33-41.
- (26) T. Suzuki and S. Uehara: Titanium'80, Science and Technology, Proc. Fourth Intl. Conf. Ti, eds. T. Kimura and O. Izumi, TMS-ASM, **Vol. 2**(1980), 1255-1263.
- (27) C. H. Xu, X. Q. Ma, S. Q. Shi and C. H. Woo: Mater. Sci. Eng., **A 371**(2004), 45-50.
- (28) W. J. Buehler and F. E. Wang: Ocean Eng., **1**(1968), 105-120.
- (29) J. L. Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, J. L. Murray ed., ASM Intl., Metals Park, OH, (1987), 197-211.
- (30) 鈴木敏之: 日本金属学会誌, **34**(1970), 337-343.
- (31) M. Nishida and C. M. Wayman: Metall. Trans. A, **18A**(1987), 785-799.
- (32) S. Miyazaki, O. Matsumoto and K. Otsuka: Proc. Intl. Symp. Intermetallic Compounds (JIMIS-6), ed. O. Izumi, The Japan Inst. Metals, (1991), 269-273.
- (33) B. H. Kear and H. G. F. Wilsdorf: Trans. Metall. Soc. AIME, **224**(1962), 382-386.
- (34) H. Hosoda, S. Hanada, K. Inoue, T. Fukui, Y. Mishima and T. Suzuki: Intermetallics, **6**(1998), 291-301.
- (35) T. Takasugi and O. Izumi: J. Mater. Sci., **23**(1988), 1265-1273.

