

## 第1章 序論

従来、Ti-Ni合金を薄膜化するためには、スパッタ法や、急冷凝固法により作成するのが一般的であったが、本研究により、30  $\mu\text{m}$ の厚さの圧延材の作成が可能になった。圧延による薄膜化の方法が開発された結果、20  $\mu\text{m}$ 以下の薄膜はスパッタ法で作成し、それ以上からバルク材までのサイズの試料は、圧延法を用いて作成が可能になり、用途にあった幅広い材料を提供できる環境が整ってきた。しかし、圧延・引き抜きなどの加工を行うと、一般に強い集合組織が形成される事が知られている。集合組織があれば、変態歪みに異方性が現れる。そのため、圧延法で作成された薄板について、形状記憶効果に及ぼす圧延率の効果と熱処理温度の効果を評価することが、応用のためには必要不可欠である。そのために、本研究では、冷間圧延率と熱処理温度を変化させた試料を用いて形状記憶特性を系統的に明らかにすることを目的にしている。

次に論文全体の構成を説明する。

第1章では、形状記憶合金のマルテンサイト変態の格子対応や変態メカニズム、薄膜化技術や形状記憶特性に及ぼす集合組織影響など、本研究全般についての基礎的な部分について説明する。

第2章では、本学位論文の研究内容において、共通する試料作成方法、実験方法、解析方法を、まとめて説明する。

第3章では、最終冷間圧延率が40%のTi-50.18at%Niの試料について、熱処理温度を573K~1273Kの間で変化させ、集合組織がどのように変化するかを明らかにするとともに、形状記憶特性に及ぼす熱処理温度の効果を考察する。

第4章では、最終冷間圧延率を0%~70%と広い範囲で変化させた、Ti-50.18at%Niの試料について、集合組織を明らかにするとともに、形状記憶特性に及ぼす影響を考察する。

引き続き、研究全般についての基礎的な情報を以下に述べる

### 1-1 形状記憶合金

現代社会は、材料の時代であると言われる。従来では予想もしなかった特性を持つ材料が開発され、活発に研究されている。それに伴って、今まで不可能とされていたLiイオン2次電池が実用化されたり、光分解の原理を使って、表面に汚れを着きにくくする材料が開発されている。新素材の中で、最近注目されている相変態を利用した機能材料がある。それが、形状記憶材料(shape memory material)である<sup>1),2)</sup>。形状記憶材料には、金属、ポリマー、セラミックスなどが挙げられるが、その中で、最も注目されてい

るのが形状記憶合金である。形状記憶合金は、加熱することにより記憶した形に形状回復する材料である。形状回復時に、大きな力が発生するとともに、最大10%もの回復歪みを得られるのが特徴がある。形状記憶合金の中で最も性質が優れているTi-Ni合金は、身近なところでは、携帯電話のアンテナや、眼鏡のフレーム、歯科矯正用のワイヤーなどに、応用されている。さらに、アクチュエータ材料として注目されている圧電アクチュエータや、超磁歪アクチュエーター、などに比べて、単位面積あたりの仕事量が最も大きく、マイクロマシンのアクチュエーター材料として、最も注目されている材料の一つである。

### 1-1-1 形状記憶合金の種類

形状記憶合金になるためには、マルテンサイト変態を起こす必要がある。しかし、マルテンサイト変態を起こす全ての材料で形状記憶効果を示すわけではなく、鉄系材料のように、マルテンサイト変態が起こるのにもかかわらず、形状記憶効果を示さない材料もある。マルテンサイト変態が起こる材料の中で、形状記憶効果を示す材料はみな熱弾性型のマルテンサイト変態を起こす。このような材料は、初めAu-Cd合金において発見された。その後、In-Ti合金<sup>3)</sup>、Cu-Al-Ni合金、Ti-Ni合金など、多くの種類が報告されている。その中で、実用材として用いられている合金はCu系合金とTi-Ni系合金である。Cu系合金には、Cu-Al-Ni、Cu-Au-Zn、Cu-Sn、Cu-Znなど最も多くの種類がある。そのなかでも、Cu-Al-Ni合金、Cu-Zn-Al合金の研究が一番進んでいる<sup>4)~7)</sup>。銅系合金は粒界破壊が起こりやすく、あまり良い特性は得られないが、単結晶化することが容易なので、単結晶の状態では実用化している例はある。Ti-Ni合金は、形状記憶合金の中で、最も安定した形状記憶効果を示す合金である。そのために実用材として最も利用されている材料である。また、化学的に安定で耐食性に優れているので、生体適合材料として医療分野にも応用が広がっている。さらに金属間化合物でありながら、圧延により薄板を作成可能なほど延性に富んでいる。本研究でも、Ti-Ni合金の圧延薄板の特性評価を行っている<sup>8),9)</sup>。そのため、

ここではTi-Ni合金について詳しく述べる。Fig.1-1にTi-Ni合金の平衡状態図を示す。図を見ても解るように、等原子組成近傍のごく限られた組成範囲のみで、単相が存在する<sup>10)</sup>。Ti-Ni合金は、組成や不純物の混入、第3元素の添加などに敏感で、変態温度や形状記憶特性に影響が出る<sup>11)~14)</sup>。特に第3元素にCuを添加すると、温度ヒステリシスを

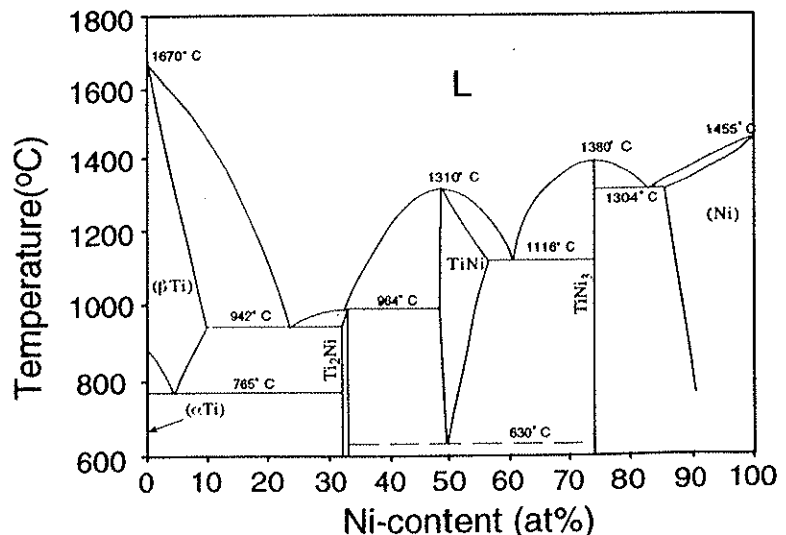


Fig.1-1 Ti-Ni合金の平衡状態図<sup>10)</sup>

減少させることが出来る。また、Pdを添加することにより、変態温度が上昇したり、鉄を添加することで、変態温度が下降したりする。また、新しいアプローチとして、Nb<sup>15)</sup>やTa<sup>16)</sup>を添加した研究も行われている。

## 1-2 マルテンサイト変態

鋼を急冷すると緻密な組織が現れる。これをマルテンサイト相という。この相が現れると、レンズ状の緻密な組織が現れる。その時、面心立方格子(f.c.c)の結晶粒が、体心立方格子(b.c.c.)または体心正方格子(b.c.t)に変態する。この変態をマルテンサイト変態(martensite transformation)と呼ぶ。この変態では、擬せん断変形によりマルテンサイト組織が生じる。この変態は、無拡散、すなはち、お互いに隣接する原子同士の関係が変態の前後で変わらず、1対1で対応する。このようなマルテンサイト変態は、鉄以外の金属でも見られ、形状記憶合金もその中に含まれる。しかし、鉄では、形状記憶効果が現れない。その理由は、鉄はマルテンサイト変態が起こるとき、マルテンサイト相と変態が起こっていない相である母相(parent phase)の界面に、大きな内部応力が生ずるからである。この内部応力で生じた無理な歪みを打ち消すために、大量の転位が導入される。この転位が塑性変形の原因になるので、加熱して母相に逆変態させても、元の形状に形状回復できない。しかし、形状記憶合金では、塑性変形の原因になる転位を導入してこの歪みを打ち消すのではなく、双晶を導入することで、歪みを打ち消している。そのため、加熱して母相に逆変態させた時に、元の形状に完全に回復する。この事を形状記憶効果(shape memory effect)と言う。

### 1-2-1 マルテンサイト変態の特性

1-2でもマルテンサイトについて簡単に説明したが、ここではより詳しく特徴を述べる。

マルテンサイト相が現れるのは、置換型または侵入型の単一固溶体である。1-2でも書いたが、マルテンサイト変態は無拡散変態であるので、せん断機構による原子の移動による結果、変態が起こっても隣接する原子の隣接関係は保たれる。この現象は、母相状態で平らになっている面を冷却してマルテンサイトに変態させると、表面に細かい起伏が現れる事でも確認できる (Fig. 1-2)。

ここで、母相とマルテンサイト相の界面を晶癖面と言う。この界面の特徴は、結晶学的に常に歪みが生じないような、無歪み・無回転の面だということである。無歪み・無回転を実現するには、一般に、格子不変変形(lattice invariant shear)を導入する必要がある。Fig.1-3は、母相中の真ん中の領域がマルテンサイト変態した場合の模式図を表してい

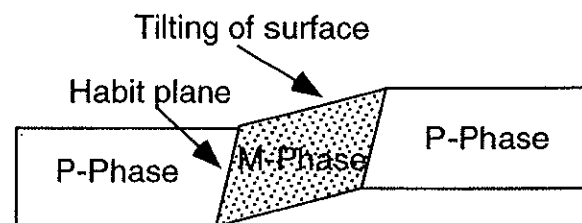


Fig.1-2 マルテンサイト変態に伴う表面起伏の生成

る。(a)は、すべり変形も、双晶変形も起こさずにマルテンサイト変態をした場合を表している。この場合、マルテンサイト変態に伴い、形状変化した領域(M1)母相と重なる部分が存在するので、熱力学的にも不安定な状態になる。母相とマルテンサイト相の界面に発生するエネルギーを小さくするには、転位を導入したすべり変形または、双晶変形を導入する必要がある。(b)は、すべり変形を導入して、歪みを緩和した例である。細かいすべりを大量に導入し、見事に界面の歪みを緩和している。このような歪み緩和の方法は、鉄のマルテンサイトで見られる。しかし、すべり変形を用いて歪みを緩和してしまうので、加工硬化が起こる。この事が鉄系材料では、形状記憶効果が現れない一つの原因になっている。(c)は、界面の歪みを緩和するために、双晶を導入した場合を示している。形状記憶合金は、この方法で界面の歪みを緩和している。双晶変形の場合、すべり変形が導入されるわけではないので、加熱して母相に逆変態させると、双晶は消滅し元の形に形状回復する。(c)では、M1,M2という異なる格子対応を持つマルテンサイト晶が形成される。これはマルテンサイト兄弟晶(バリエーション)(variant)と呼ばれ、24通あり、対応する結晶学的に等価な晶癖面も24通りある。

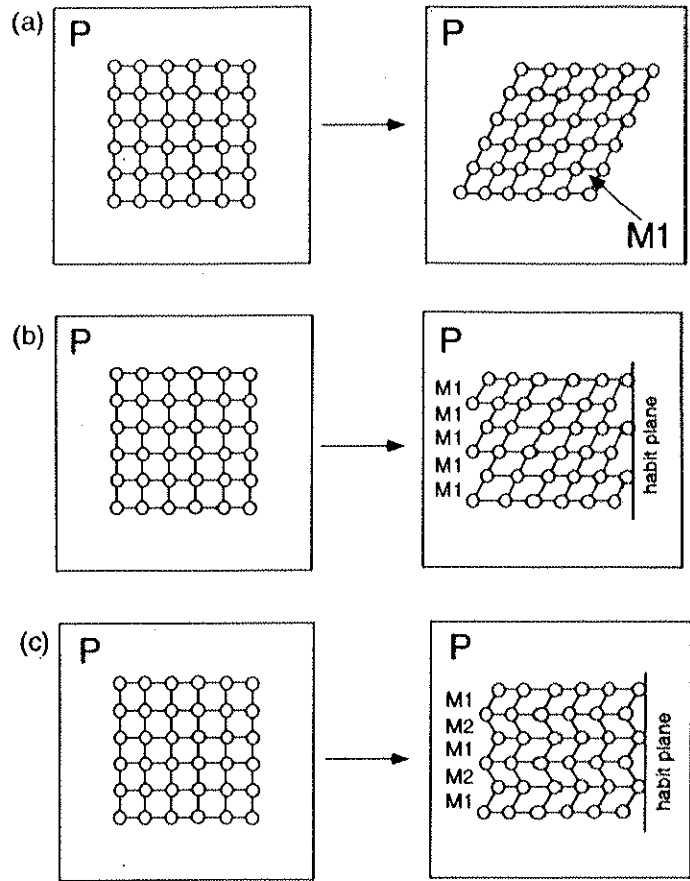


Fig.1-3 変態に伴う形状変化と格子不変変形； P:母相,M1,M2:それぞれ母相に対して異なる格子対応を持つマルテンサイト晶<sup>17)</sup>

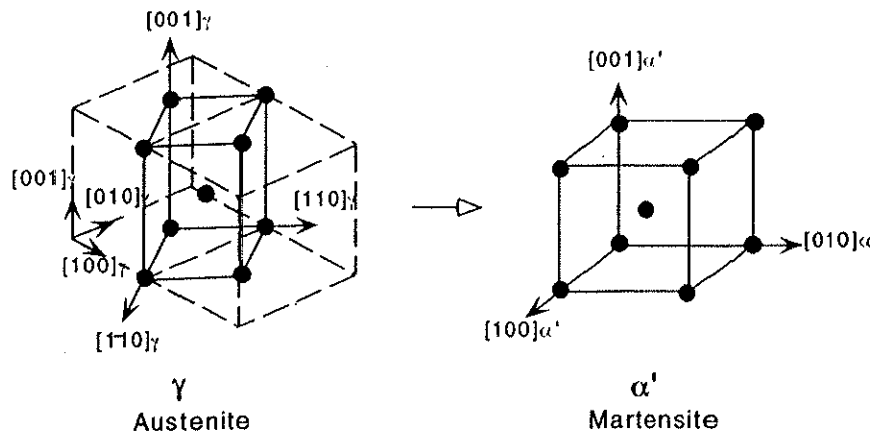


Fig.1-4 fcc格子(母相)とbcc格子(マルテンサイト相)の格子対応<sup>18)</sup>

次に母相とマルテンサイト相の対応を考えてみる。Fig. 1-4は、母相 ( $\gamma$ 相) からマルテンサイト相 ( $\alpha'$ 相)へのBain変形の構造を示している。母相の図の点線は、ちょうど母相の格子を2個つなげた状態を示している。マルテンサイトの格子との各軸の対応は、母相の実線の格子との対応になる。また、軸比はマルテンサイト相の格子をaとすると、母相上の軸と、 $c/a$ の軸比となる。

### 1-2-2 マルテンサイト変態の熱力学

一般に相変態する材料では、低温で現れる相の方が高温で現れる相より、化学的エネルギーが低い事が知られている。

熱力学的に考えれば、平衡温度  $T_0$  以上の温度では母相、それ以下の温度ではマルテンサイト相になるはずであるが、マルテンサイト変態のように1次の相変態の材料の場合には、化学的エネルギーの他に、非化学的エネルギーである変態歪みエネルギーや界面エネルギーの効果も考えなければならない。そのため、母相からマルテンサイト、マルテンサイトから母相へ変態・逆変態させるためには、Fig. 1-5のように過冷却・過加熱をする必要がある。その理由は、マルテンサイト変態は1次

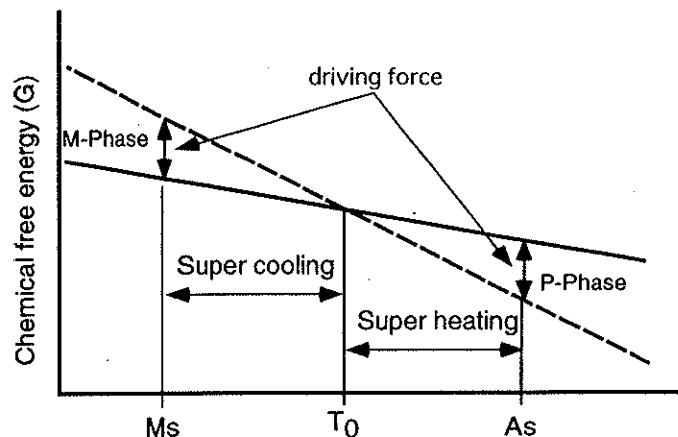


Fig.1-5 母相とマルテンサイト相の化学的 free エネルギーの温度依存性とマルテンサイト変態温度の関係<sup>17)</sup>

の相変態であるため、界面のエネルギーや、変態歪みエネルギーなどの非化学的エネルギーが存在するからである。このエネルギーは、変態の時は、変態を妨げる方向、逆変態時は逆変態を妨げる方向に働くために、化学的平衡温度  $T_0$  よりも過冷却 (super cooling) を行わないとマルテンサイト変態は起こらない。また、加熱時には  $T_0$  温度以上に過加熱 (super heating) を行わないと、逆変態が開始しない。この事からマルテンサイト変態には、温度ヒステリシスを伴う。Fig. 1-6は、鉄系の合金であるFe-Ni合金と、形状記憶合金であるAu-Cd合金のそれぞれについての各温度での電気抵抗比を示している。鉄系材料の変態温度ヒステリシスは大きく、200K以上である。しかし、形状記憶合金の変態ヒステリシスは小さく、数Kから数十Kである。この理由は、鉄系合金では、マルテンサイト変態に伴い格子不変変形として大量の転位を導入する必要があり、塑性変形を行わないと歪みの緩和が出来ないからである。したがって、マルテンサイト変態をするためには、化学的エネルギーの他に界面エネルギー、塑性変形エネルギーなどの非化学エネルギーがかなり大きくなるため、そのエネルギー分だけ過冷却を行わないと変態が始まらない。また、変態時に転位やすべり変形が大量に導入されるために、逆変態が

非常に起こりにくくなり、高温まで加熱しないと逆変態は起こらない。したがって、温度ヒステリシスが非常に大きくなる。このような性質を持つマルテンサイト変態を「非熱弾性型マルテンサイト変態」という。

それに対して、形状記憶合金は、マルテンサイト相と母相の界面は格子不変変形として双晶変形が導入されるので、母相とマルテンサイト相の界面は整合している。

双晶変形により、界面エネルギーが低くなっていると

共に、塑性変形に要するエネルギーも双晶変形では要らないので、非化学的エネルギーは少なく済む。そのために、変態に必要な駆動力が小さく、相変態は平衡温度付近で起こる。従って、変態ヒステリシスは小さくなる。このような相変態の場合、一般に、熱的エネルギーである化学的自由エネルギー（G）が減少して、弾性エネルギーが増加する事が知られている。このことは、弾性エネルギーと、化学的自由エネルギーの和が、各温度で最小になるように、マルテンサイト相と、母相の界面は動く事を示している。このことは、マルテンサイト晶は、温度の変化に対応して、成長が進むことを表している。このような性質を持つマルテンサイト変態を「熱弾性型マルテンサイト変態」と呼ぶ。マルテンサイト変態が起こる時のせん断変形は、実際にはごくわずかな体積変化を伴う擬せん断変形である。マルテンサイト変態では、このような変形が起こるため、Ms温度以下でも、応力が加わるだけでマルテンサイト変態を誘起することが出来る。このように応力により誘起されるマルテンサイト変態を「応力誘起マルテンサイト変態」という。

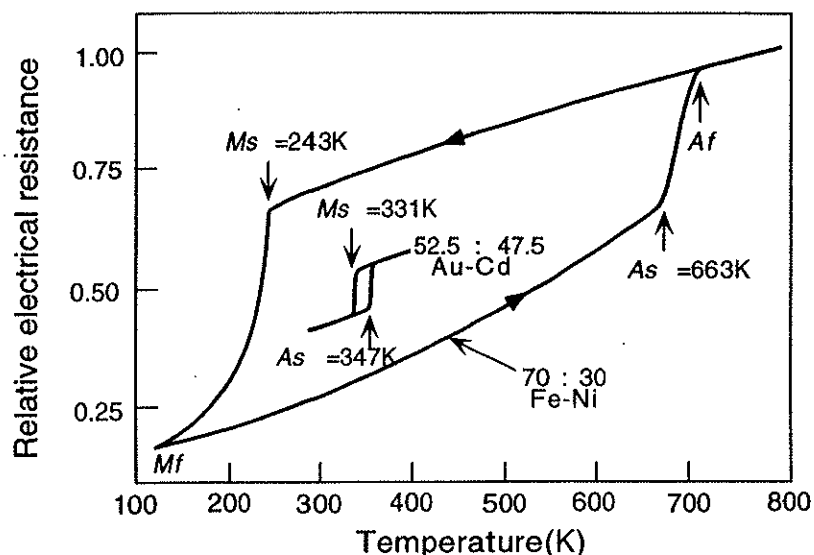


Fig.1-6 Fe-Ni合金（非熱弾性型）とAu-Cd合金（熱弾性型）に現れる変態温度ヒステリシス<sup>18)</sup>

### 1-3 マイクロアクチュエータ材料としての形状記憶合金

マイクロマシンやマイクロロボットという言葉が最近耳にするようになった。その理由は、従来、不可能と考えられていた、材料の微細加工の技術が、メモリなど半導体の集積化技術の一つとして開発されたからである。現在、0.25 $\mu$ mオーダーの微細加工の技術が確立されており、さらに微細な加工も可能になってきている。その結果として、微小なギヤなどの部品を製作することが可能になった。このような背景からこの分野が注目されており、通産省の重点研究分野にもなっている。しかし、このような超小型の

機械を動かすには、従来のモーターのような構造のアクチュエータ（駆動源）では、小型化することが難しいために利用できない。そこで、全く新しいアクチュエータ材料を用いる必要がある。そのような材料には、 piezoelectric material や、超磁歪材料、形状記憶合金が代表的な材料である<sup>1)</sup>。これらの材料の中で、一番注目されているのが形状記憶合金である。形状記憶合金は、駆動するために熱を利用しなければならないので、応答速度が遅いなどの欠点があり、マイクロアクチュエータ材料としては不向きであると思われていたが、スパッタ法による薄膜化の成功により、その欠点も克服されつつある。スパッタ法で実際に薄膜が作成されると、実際にアクチュエータを作ろうという試みも次第に行われるようになった。その一例として、Fig.1-7にTi-Ni形状記憶合金薄膜を用いたマイクロバルブの概要図を示す。また、この他にさまざまなマイクロマシンが試作されている。

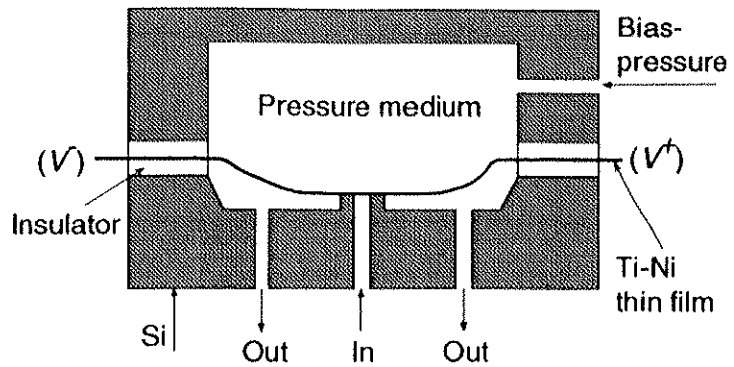


Fig.1-7 Ti-Ni形状記憶合金薄膜を用いたマイクロバルブ<sup>1)</sup>

#### 1-4 形状記憶合金と変態歪み

形状記憶合金は、母相に戻るときに大きな形状回復歪みが現れる。ここでは、形状記憶のメカニズムを明らかにすると共に、変形挙動や変態歪みに及ぼす影響因子について考察する。

##### 1-4-1 メカニズム

ここでは、形状記憶効果と超弾性が現れるメカニズムを考察する。ここで、わかりやすく説明するために、Fig.1-8に示す2次元の結晶モデルを考えてみる。母相の状態では、Fig.1-8(a)のような立方格子である。この状態で外力を加えずに、変態温度 $M_f$ 以下に冷却すると、マルテンサイト変態を起こし(c)のような双晶構造になる。このときに、A・B 2種類のバリエントと呼ばれるマルテンサイト兄弟晶が形成される。バリエントとは、結晶構造が同じで、方位関係のみが異なるものを言う。ミクロ的に見ると、双晶構造になっているが、マクロ的には、形状は変わらない。この状態でそのまま $A_f$ 温度以上に加熱すると、ミクロ的には母相に逆変態するが、マクロ的には形状変化は起こらない。次に、 $M_f$ 温度以下の(c)の状態を考えてみる。(c)の左側のA・Bで表されているのは、バリエントである。この状態のとき、バリエント同士は、少ないエネルギーで移動し、別のバリエントになる。このバリエントは、外力が加わると、BからAへ、双晶界面で塑性変形を導入することなく変化する。(d)は、外力により全てのバリエントがAに変化

した状態を表している。このとき、せん断歪みが発生する。(d)の状態から、 $A_f$ 温度以上に加熱することで、双晶構造から元のB2構造の母相に逆変態する。このとき、すべり変形は発生していないので、母相に戻ることで、最初に記憶していた形状に形状回復する。これが、形状記憶効果(shape memory effect)である。

マルテンサイト変態は、一般には変態温度以下に冷却しないと現れない。また、熱弾性型マルテンサイト変態をする材料では、一般に外力は変態を助ける方向に働くことが知られている。このことは、 $A_f$ 温度以上でも外力を加えることにより

マルテンサイト変態を誘起することが出来ることを示している。したがって、(a)の母相に $A_f$ 温度以上で応力を加えることにより、応力誘起マルテンサイト変態が起こり、Aという優先方位のバリエーションのみが成長する。しかし、(b)は $A_f$ 温度以上の温度範囲なので、外力がなくなると母相にもどり、形状回復する。これを超弾性(super elasticity)という。

#### 1-4-2 変形挙動

形状記憶合金の変形挙動は、応力-歪み曲線で表すと評価しやすいので、ここでは、Fig. 1-9に示す、応力-歪み曲線の模式図を基に示す。形状記憶合金は、温度に敏感なので、試験温度により形状記憶特性が異なる。ここでは、(a)から(e)まで、温度範囲を区切って表している。また、ここで、 $M_f$ はマルテンサイト変態終了温度、 $M_s$ はマルテンサイト変態開始温度、 $A_s$ は逆変態開始温度、 $A_f$ は逆変態終了温度、 $T_s$ はすべり臨界応力よりも高い温度である。ここで、試験温度は $T$ とする。まず、(a)の場合を見ていくことにする。(a)の $T < M_s$ の領域では、変形を加えるに従って、始めは弾性変形が起こり、応力の増加に伴って、歪みも比例関係で増加するが、曲線が折れ曲がる所からは、さまざまな方向に

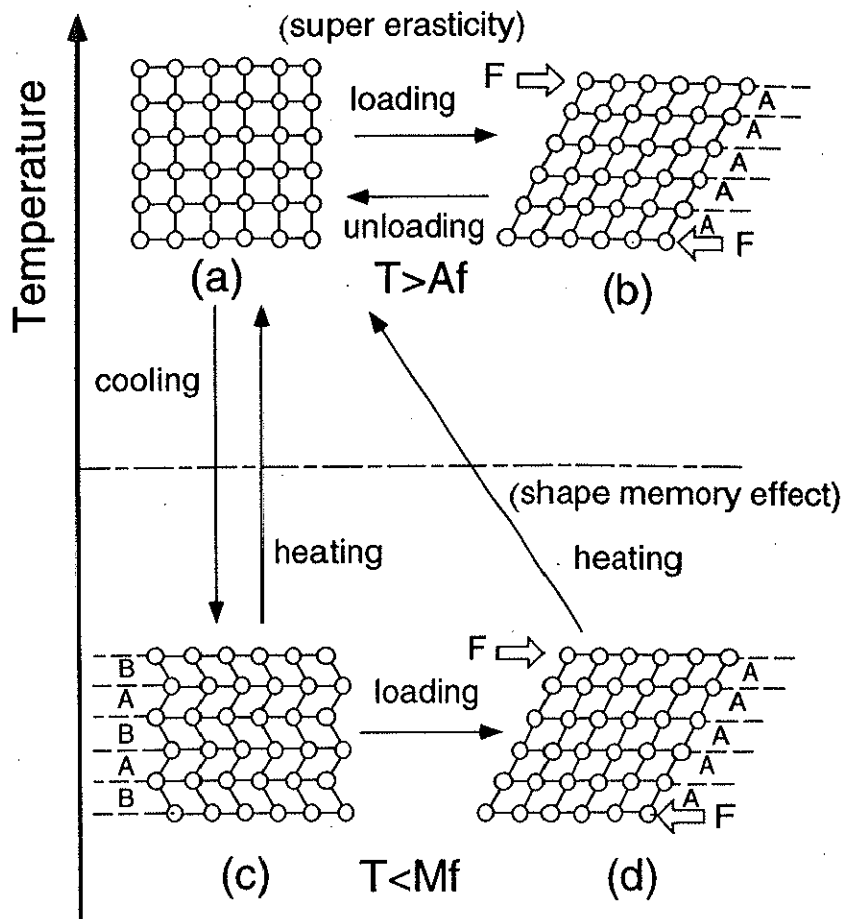


Fig.1-8 形状記憶効果と超弾性のメカニズム



向いていたバリエントが、優先方位に再配列する。また、この温度範囲では徐荷しても形状回復せず、加熱を行うことで初めて元の形状に形状回復する。(b)の $M_s < T < A_s$ の温度範囲では、変形前の温度域では母相であるが、引張り変形することにより、応力誘起でマルテンサイトの優先方位バリエントが成長し、マルテンサイト変態する。しかし、(b)は逆変態温度以下の温度領域なので、加熱を行わないと元の形状に逆変態しない。(c)の $A_s < T < A_f$ の領域では、変形を加えていくにしたがって、母相から応力誘起でマルテンサイトの優先方位バリエントが形成される。またこの温度域では、徐荷により一部分が逆変態して形状回復するが、完全に形状回復させるためには加熱を行う必要がある。(d)の $A_f < T < T_s$ の温度範囲では、変形を加えていくにしたがって、マルテンサイトが誘起される。また、変態温度以上で変形を行っているの、徐荷を行うと、加熱をすることなく、元の形状に逆変態し、超弾性を示す。(e)の $T_s < T$ の温度領域では、応力誘起マルテンサイト変態が起こる前に、すべり変形が起こってしまい、形状記憶・超弾性現象を示さない温度領域である。次に、変形を行った温度域で応力を加えたときの安定相を、模式的に表しているのが、Fig. 1-10である。

Fig.1-9とFig.1-10を対比させることで、変形中にどの相から、どの相に変態するかがわかる。 $\sigma_M$  (マルテンサイト誘起応力) より下の領域では、母相であり、 $\sigma_M$ より高い部分がマルテンサイト相になる。しかし、 $\sigma_s$ (すべり臨界応力)以上の領域では、すべり変形が起こる。また、Fig. 1-10のNの領域では、マルテンサイト誘起応力よりすべり臨界応力が高い領域なので、形状記憶効果も、超弾性も示さない。

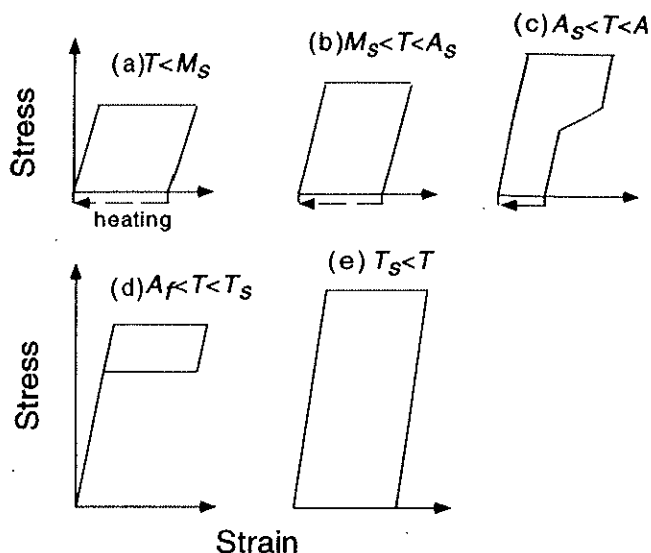


Fig. 1-9 試料を変形した時に得られる応力-歪み曲線の温度依存性を示す模式図<sup>19)</sup>

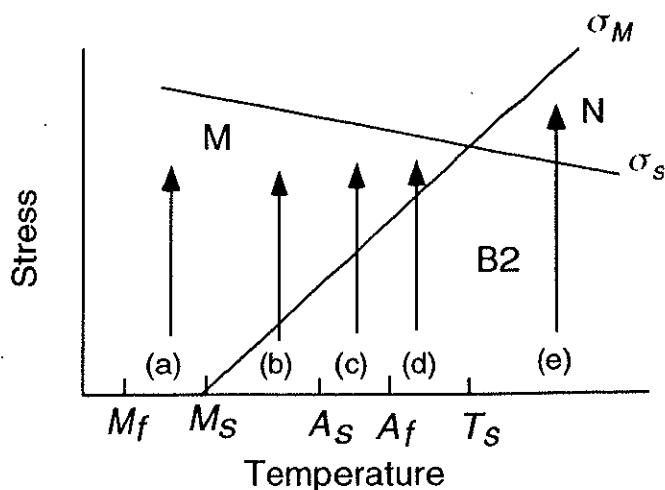


Fig. 1-10 応力と温度を変えた時の結晶構造 (M相と B2相) の安定領域を示す状態図<sup>19)</sup>

### 1-4-3 形状記憶合金特性に及ぼす影響因子

形状記憶合金は、合金組成や第三元素の添加などで、変態温度が大きく変化することが知られている。そこで、ここでは形状記憶特性に影響を及ぼす因子について示す。まず、一番影響を受けるのが、合金組成である。特にTi-Ni合金では、等原子組成よりNiリッチ側の領域では、マトリックスのNi濃度の変化に対して、変態温度は極めて敏感である。また、Fe<sup>(20,21)</sup>、Al<sup>(22)</sup> Cu<sup>(12,23)</sup>、Pd<sup>(24-26)</sup>などの第3元素の添加によっても変態温度は変化する。次に影響を受けるのが、熱処理温度である。圧延材の場合、一般に数10%の冷間加工が施されているので、673K、773Kなどの再結晶温度以下の低い熱処理温度では、加工により、転位密度が高い状態のままであることが多い。そのため、内部応力場の影響で、母相から直接マルテンサイトに変態するのではなく、母相からR相と呼ばれる菱面体構造の相に変態してから、マルテンサイトに2段階で変態する場合がある。この場合、2段階で変態するので、変態温度は、母相から直接変態した場合よりかなり低くなる。一方、再結晶温度以上で熱処理を行った場合は、転位などの影響がなくなり、低い温度で熱処理を行った場合に比べて、変態温度は上昇し、変態歪みは増加する。次に影響する因子は、析出物の効果である。高い温度で溶体化処理を行った試料では、析出物が消滅するために、析出物の影響はなくなる。しかし、Niリッチの組成の試料を673K付近で長時間時効処理を行った場合では、析出物の影響でマルテンサイト変態が複数に分離するなど、変態挙動に影響を及ぼす。さらに、その他に影響を与える因子として、結晶粒のサイズ<sup>(27)</sup>、結晶方位<sup>(28-31)</sup>、集合組織<sup>(8),32-36)</sup>、試料の形態<sup>(37),38)</sup>、試料の形状<sup>(39),40)</sup>などがある。

### 1-5 形状記憶合金の薄膜化技術と圧延薄板

形状記憶合金を薄膜化する技術の代表的なものは、スパッタ法、圧延法、急冷凝固法の3つである。これらの製法の違いや、作成方法の違いによる形状記憶特性の違いを次に示す。

#### 1-5-1 スパッタ薄膜

Ti-Ni合金は、融点が高いために真空蒸着法が利用できないので、他の方法を用いる必要がある。そのために、一般的にはスパッタリング法が用いられる。スパッタリングとは、「はじき飛ばす」の意味で、加速された粒子（イオンまたは原子）がターゲット（例えばTi-Ni合金）に衝突したとき、運動量の変換によって固体表面の原子（または電子、イオン、分子）が、表面から空間にはじき出される現象のことである。スパッタリング法は、間接の加熱による蒸発の過程を利用した真空蒸着法では不可能あるいは困難な、高融点かつ低蒸気圧の元素や化合物に適用出来る点が大きな利点である。このスパッタリング法には、大別して2極直流法(DC・スパッタ)と高周波法(radio frequency)法の2つがあるが、特に高周波法では、放電時のガス圧を低く抑えることができ、安定して製

膜を行うことができる。スパッタ薄膜の特徴は、基板温度が低い場合、アモロファス状態の薄膜を作成することができる。アモロファスの薄膜は、熱処理を施し、結晶化させることで、形状記憶効果を示す薄膜となる。また、基板温度を上げて薄膜を作成すると、基板上で直接結晶化するので結晶化状態の薄膜が得られる。

### 1-5-2 圧延薄板

従来、Ti-Ni合金を薄膜化するためには、スパッタ法や、急冷凝固法により作成するのが一般的であった。しかし、ごく最近になり、我々の研究グループが30  $\mu\text{m}$ の厚さの圧延材の作成に成功した。Ti-Ni系形状記憶合金の変態温度は、試料の組成に敏感なので組成のずれが問題になる。しかし圧延薄板の場合では、同じインゴットから作成するので、組成のずれは問題にならない。したがって、大量生産しても同じ変態温度の試料を作成できる利点がある。しかし、高い圧延率で加工を行う必要があるため、材料には強い集合組織が形成される。そのために、形状記憶特性をあらかじめ評価しておく必要がある(8),9),41),42)。

### 1-5-3 急冷凝固リボン

急冷凝固リボンは、ガラス管に材料を入れて、高周波炉で溶解させながら、ガラス管の片方から圧力を加えて、高速に回転している銅製の円盤をに吹きつけ、急激に凝固させることにより、リボン形状の試料を作成する方法である。この急冷凝固法で作成する薄膜は、マイクロアキュエータ材料として、圧延薄板よりも、薄い膜を作成できる利点がある。また、Ti-Ni合金の変態温度は、組成に敏感なため、スパッタ法では、製膜方法を誤ると変態温度がずれてしまうなどの問題がある。しかし、急冷凝固法では、そのようなことは起こらない。急冷凝固リボンの欠点は、圧延薄板に比べて脆い事である。急冷凝固リボンは、Ti-Ni 2元系<sup>43)</sup>、Ti-Ni-Cu 3元系<sup>44-47)</sup> Ti-Ni-Pd系<sup>48)</sup>の系で研究が行われている。

### 1-6 格子変形による変態歪みの計算

ここでは、母相、R相、マルテンサイト相の格子定数を用いて、母相からR相、母相からマルテンサイト相に変態したとき、双晶を含まず、単一の優先方位バリエーションのみが形成されると仮定したときの最大の形状回復歪みを計算する方法を説明する。

### 1-6-1 マルテンサイト変態歪みの計算

Fig. 1-11は、Ti-Ni合金の母相とマルテンサイト相の格子対応を示したものである。母相は、(a)のような立方格子を取る。一方、マルテンサイト相は複数の立方格子を並べて、図の太線の直方体の格子を取る。ここで、母相の主軸はa、b、c、マルテンサイト相の主軸はa'、b'、c'である。次に、母相とマルテンサイト相の結晶構造をFig. 1-12に示す。母相は典型的なCsCl型のB2構造である。マルテンサイト相は、単斜晶である。両者の格子対応は12通りあることが結晶学的に明らかになっている。しかし、引張り軸方位の変態歪みが標準三角形内で最大となる格子対応は、

母相	マルテンサイト相
$[\bar{1}00]_{B2}$	$\rightarrow [100]_M$
$[01\bar{1}]_{B2}$	$\rightarrow [010]_M$
$[0\bar{1}\bar{1}]_{B2}$	$\rightarrow [001]_M$

の組み合わせである<sup>37)</sup>。ここでは、母相の座標系で主軸を表している。さらに、それぞれ

を規格化すると、 $[\bar{1}00]_{B2}$ 、 $[01\bar{1}]_{B2}$ 、 $[0\bar{1}\bar{1}]_{B2}$ は $[\bar{1}00]_{B2}$ 、 $\frac{[01\bar{1}]_{B2}}{\sqrt{2}}$ 、 $\frac{[0\bar{1}\bar{1}]_{B2}}{\sqrt{2}}$ のようになる。これらの

軸と軸比の関係を用いて、マルテンサイト相の座標系を母相の座標系で表すために、まず座標変換の行列を導く。変換行列 $\mathbf{R}$ 'は、 $\mathbf{R}$ の転置行列 (transposed matrix) で表される。ここで、母相の格子定数を $a_0$ 、マルテンサイトの格子定数を $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $\beta$ とすると、こ

の2相の間のそれぞれの軸比は $\frac{a}{a_0}$ 、 $\frac{b}{\sqrt{2}a_0}$ 、 $\frac{c \sin \beta}{\sqrt{2}a_0}$ となる。したがって、変換行列 $\mathbf{R}$ と、そ

の転置行列 $\mathbf{R}'$ は、それぞれ

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad (1.6.1), \quad \mathbf{R}' = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad (1.6.2)$$

となる。さらに、マルテンサイト相は単斜晶なので、Z軸が傾いている。その傾きは主軸からちょうど $\beta$ だけ傾いたのと同じなので、Z軸について $1 / \tan \beta$ の軸のshearがある。したがって、格子変形行列 $\mathbf{T}'$ はマルテンサイト相の座標系を基準にすると

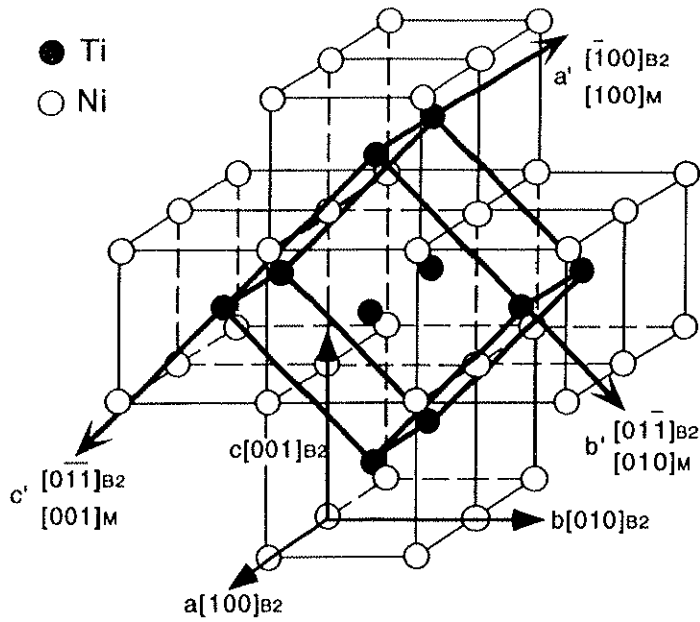
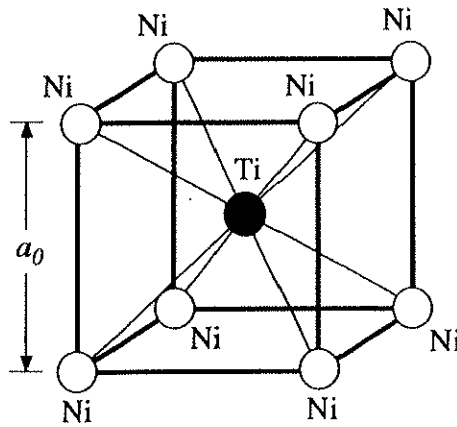


Fig. 1-11 Ti-Ni合金の母相とマルテンサイト相の格子対応<sup>49)</sup>

(a) B2 parent phase (CsCl type)



(b) M-phase (monoclinic)

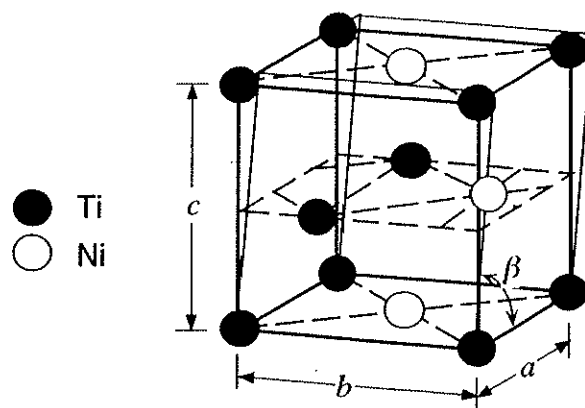


Fig. 1-12 Ti-Ni合金の母相とマルテンサイト相の結晶構造<sup>49)</sup>

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}' &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & \frac{1}{\tan\beta} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{a}{a_0} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{b}{\sqrt{2a_0}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c'}{\sqrt{2a_0}} \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} \frac{a}{a_0} & 0 & \frac{c' / \tan\beta}{\sqrt{2a_0}} \\ 0 & \frac{b}{\sqrt{2a_0}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c'}{\sqrt{2a_0}} \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.6.3}$$

のように表せる。ただし、ここで  $c' = c \sin\beta$  である。

母相とマルテンサイト相と格子変形行列  $\mathbf{T}$  は、 $\mathbf{T} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{T}' \cdot \mathbf{R}'$  を計算すれば求まるので、 $\mathbf{T}$  を計算すると、

$$\begin{aligned}
\mathbf{T} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{a}{a_0} & 0 & \frac{c' / \tan\beta}{\sqrt{2a_0}} \\ 0 & \frac{b}{\sqrt{2a_0}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c'}{\sqrt{2a_0}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} -\frac{a}{a_0} & 0 & -\frac{c' / \tan\beta}{\sqrt{2a_0}} \\ 0 & \frac{b}{2a_0} & -\frac{c'}{2a_0} \\ 0 & -\frac{b}{2a_0} & -\frac{c'}{2a_0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} \frac{a}{a_0} & \frac{c' / \tan\beta}{2a_0} & \frac{c' / \tan\beta}{2a_0} \\ 0 & \frac{b+c'}{2\sqrt{2}a_0} & \frac{-b+c'}{2\sqrt{2}a_0} \\ 0 & \frac{-b+c'}{2\sqrt{2}a_0} & \frac{b+c'}{2\sqrt{2}a_0} \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.6.4}$$

次に、母相の座標系で変態前のベクトル $\mathbf{x}$ がマルテンサイト変態後にベクトル $\mathbf{x}'$ に変換されたときの関係は

$$\mathbf{x}' = \mathbf{T} \cdot \mathbf{x} \quad (1.6.5)$$

で表すことができる。ここで、単結晶 (single crystal) を引張り変形したときの標準三角形内の引張り軸の指数は、ユニークに決まる。その指数を  $h, k, l$  で表すと、 $\mathbf{x} = (h, k, l)$  として、変形後の方位  $\mathbf{x}'$  が求まる。引張り軸で現れる変態歪み  $\epsilon_{cal}$  は

$$\epsilon_{cal} (\%) = \frac{|\mathbf{x}'| - |\mathbf{x}|}{|\mathbf{x}|} \times 100 \quad (1.6.6)$$

よって求められる。単結晶試料の場合では、このままで任意の引張り軸方位の変態歪みを求められるが、多結晶試料の変態歪は計算できない。そこで、多結晶体の結晶粒がランダム方位であると仮定すると、さまざまな引張り軸方位について、変態歪みの計算を行い、平均化することで求めることができる。結晶方位に対する引張り軸のすべての方位は標準三角形で表わすことができるので、ここでは、多結晶試料の歪みを様々な方位で計算する際には、Fig. 1-13に示す標準三角形内の36方位を用いることにする。この36分割は、標準三角形の球面上のそれぞれの領域の面積が等しくなるように、36等分したものである。この36分割の重心の指数を使い計算した各々の変態歪みを平均して、ランダム方位の多結晶試料の変態歪みを計算により求めることができる。集合組織を反映した変態歪みの計算については、2-3-5で詳しく述べる。

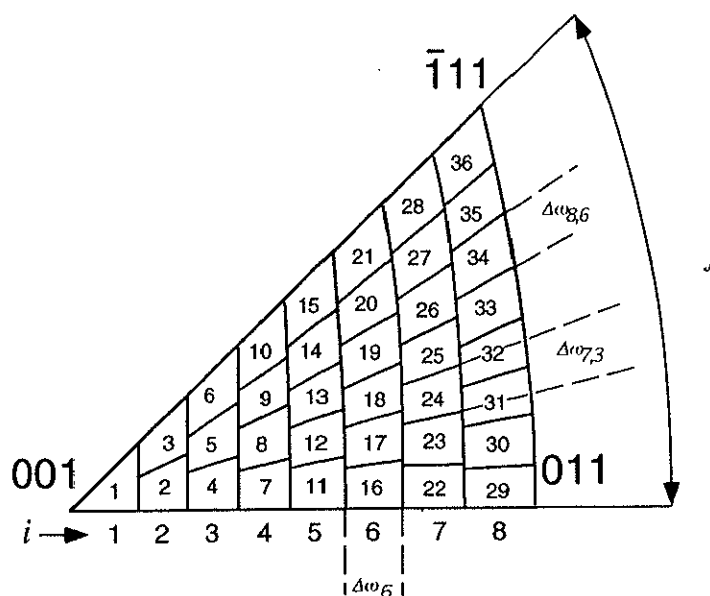


Fig. 1-13 標準三角形の36分割<sup>49)</sup>

### 1-6-2 R相変態歪みの計算

R相変態歪みの計算は、マルテンサイト変態と同様の手順で計算を行えばよい。しかし、R相と母相の格子対応と、マルテンサイト相のそれとは基本格子から異なる。R相は母相と主軸の取り方は同じであるが、温度により菱面体構造の $\alpha$ 角度のみが異なる。ここで、 $[111]_{B2}$ で最大の変態歪みが現れるようは主軸の対応を考えると。

$$\begin{array}{lcl} \text{母相} & & \text{R相} \\ [110]_{B2} & \rightarrow & [100]_R \\ [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{B2} & \rightarrow & [010]_R \\ [\bar{1}11]_{B2} & \rightarrow & [001]_R \end{array}$$

のようになる。先ほどと同様に $[110]_{B2}$ 、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{B2}$ 、 $[\bar{1}11]_{B2}$ の各軸を規格化すると、

$\frac{[110]_{B2}}{\sqrt{2}}$ 、 $\frac{[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{B2}}{\sqrt{6}}$ 、 $\frac{[\bar{1}11]_{B2}}{\sqrt{3}}$ となり、したがって、変換行列 $\mathbf{R}$ と、その転置行列 $\mathbf{R}'$ は、それぞれ

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix} \quad (1.6.7), \quad \mathbf{R}' = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix} \quad (1.6.8)$$

となる。さらに、格子変形行列 $\mathbf{T}'$ はR相の座標系を基準にすると

$$\mathbf{T}' = \begin{bmatrix} \sqrt{2} \sin \frac{\alpha}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} \sin \frac{\alpha}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3 - 4 \sin^2 \frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix} \quad (1.6.9)$$

となる。これにより格子変形行列 $\mathbf{T}$ は母相座標系では、



$$\mathbf{T} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{R}^t = \begin{bmatrix} M_1 & M_2 & M_2 \\ M_2 & M_1 & -M_2 \\ M_2 & -M_2 & M_1 \end{bmatrix} \quad (1.6.10)$$

但し、

$$M_1 = \frac{2\sqrt{2}}{3} \sin \frac{\alpha}{2} + \frac{\sqrt{3-4\sin^2 \frac{\alpha}{2}}}{3} \quad (1.6.11)$$

$$M_2 = \frac{\sqrt{2}}{3} \sin \frac{\alpha}{2} - \frac{\sqrt{3-4\sin^2 \frac{\alpha}{2}}}{3} \quad (1.6.12)$$

のように表される。後はここで求めたTを用いてマルテンサイト変態の時と同様の手順で変態歪みを計算により求めることが出来る。Fig.1-14は、標準三角形内で、さまざまな指数について変態歪みを計算により求め、同じ歪の箇所を等高線で表したものである。R相変態に伴う歪みは、 $[\bar{1}11]$ 方位で最大値を示す。その後 $[001]$ 方位に進にしたがって減少し、 $[001]$ 方位で最小値を取る。一方マルテンサイト変態では、 $[\bar{3}55]$ 方位で最大値を示す。また $[001]$ 方位に進にしたがって減少していくが、現象の割合は、R相よりも小さくなっている。

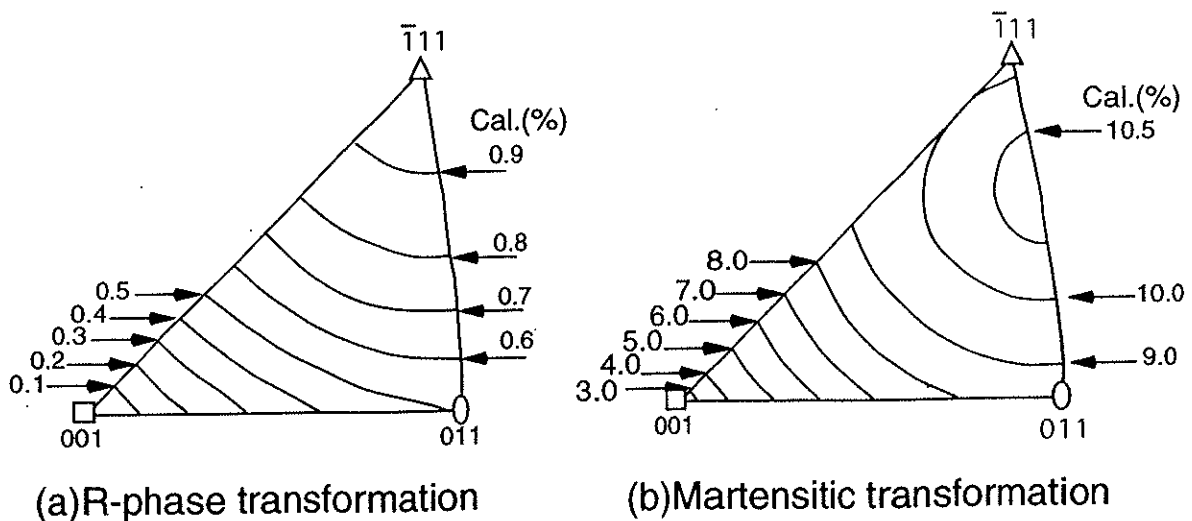


Fig. 1-14 単結晶試料を引っ張り変形したときに各方位に現れるR相とマルテンサイト相の変態歪み<sup>50)</sup>

## 1-7 集合組織と変態歪みの異方性

### 1-7-1 集合組織

世の中の材料は、単結晶材料と多結晶材料の2つに分類出来る。Ti-Ni形状記憶合金も例外ではない。しかし、Ti-Ni合金の単結晶試料を得るには、ブリッジマン法を用いて作成するなど、特殊な方法を用いなければならないので、作成も容易ではない。したがって、ほとんどの試料が多結晶体である。また、形状記憶合金において、単結晶試料を引張り変形すると、母相とマルテンサイト相の間で、特定の格子対応が選択されることになる。これは、Ti-Ni合金の単結晶試料で、実験的に確認されている<sup>51)</sup>。そのため、引張り軸により、格子対応が異なる。したがって、24通りあるマルテンサイト兄弟晶（バリエント）のうちの、選択されるバリエントも異なる事になる。この理由から、単結晶試料では変態歪みの異方性が顕著に現れる。多結晶体の試料は、一般に内部の結晶粒の向いている方向は、ランダム方位である。しかし、形状記憶合金は、板材やワイヤ材などに応用されることが多く、圧延加工や引き抜き加工が行われる。そのような加工を施した材料には、加工の影響で結晶粒の向きに偏りが生じる。このように、多結晶体の中に特定の方位の結晶粒の方位分布が存在する事を、集合組織(Texture)と呼ぶ。さらに、圧延加工や引き抜き加工などの塑性変形により形成された集合組織を、「加工集合組織」という。また、加工集合組織を持つ試料を、熱処理などにより再結晶温度以上に加熱すると、再結晶に伴う結晶粒の成長や新たな核発生などが生じ、加工集合組織とは異なる集合組織が現れる。この集合組織のことを「再結晶集合組織」という。集合組織を持つ試料は、結晶粒がランダム方位を向いている材料と比較して単結晶的な要素が加わるので、形状記憶特性に異方性が生じる。したがって、集合組織を評価することが、形状記憶特性を理解する早道である。集合組織の評価には、従来、正極点図を用いて行うのが一般的であった。しかし、3次元方位解析法を用いて、試料の結晶方位を3次元的に決定する方法が、電子計算機の処理能力の向上と共に行われるようになってきた。その方法には、Bunge<sup>52),53)</sup> やRoe<sup>54)</sup>が提唱した球面調和関数による級数展開法、RuerとBarolによるベクトル法<sup>55)</sup>、及びMatthiesとVinellによるWIMV法<sup>56)</sup>があるが、その中でも現在広く用いられている手法は、級数展開法である。

### 1-7-2 形状記憶特性に及ぼす集合組織の影響

Ti-Ni形状記憶合金に集合組織が形成されると、多結晶体中の結晶粒の方位に偏りが生じ、変態歪みに異方性が現れる。その理由はFig.1-14に示すように、単結晶を引張り変形した時の情報を基に見積もる事が出来る。マルテンサイト変態では、 $[355]$ 方位で、最大の変態歪みが発生し、 $[001]$ 方向に進むにつれて変態歪みは減少していき、 $[001]$ 方向で最小値をとっている。集合組織を測定することで、結晶方位の統計的な偏りの情報が得られるので、先ほどの単結晶の情報を基にして、形状記憶特性に及ぼす影響を計算により見積もる事が出来る。また、それとは逆に、歪みの出やすい $[355]$ 方位に結晶粒をそろえるように集合組織を制御出来れば、発生する変態歪みを最大限に引き出せる。

1-8 参考文献

- 1) 宮崎修一、大塚和弘：形状記憶合金の基礎と今後の課題、「金属」8月号別刷 (1989)
- 2) 宮崎修一：形状記憶ポリマーの開発と応用 (入江正浩監修)、第3章 その他の形状記憶材料の動向、シーエムシー社 (1989)
- 3) M. W. Burkart and T. A. Read : Trans. Am. Inst. Met. Eng., 197 (1953) pp. 1516.
- 4) 宮崎修一、大塚和弘：日本金属学会会報、22 (1983) pp.33.
- 5) 宮崎修一、大塚和弘、清水謙一：金属物理セミナー, Vol. 414 (1980) pp. 111.
- 6) 特集・形状記憶合金の可能性を探る」：工業材料, Vol. 31 1 (1983)
- 7) 宮崎修一、大塚和弘：金属 VOL.53, 3 (1983) PP. 38.
- 8) K.Kitamura, S.Miyazaki and M.Kohl, Proc. of Inter. Conf. on New Actuators, Bremen , Germany (1996) p.401.
- 9) K.Kitamura, S.Miyazaki, H.Iwai and M.Kohl, Proc. of Inter. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, Asilomar, U.S.A. (1997) p.47.
- 10) M. Hansen and K. Anderko : Constitution of Binary Alloys, (1958)
- 11) R. H. Bricknell, K. N. Melton and O. Mercier : Met. Trans. A, 10 (1979) pp. 693.
- 12) T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu : Material Transaction, JIM, Vol. 31 (1990) pp. 959-967.
- 13) T. H. Nam, T. Saburi, Y. Nakata and K. Shimizu : Material Transaction, JIM, Vol. 31 (1990) pp.1050-1056.
- 14) K. Enami, Y. Kitano and K. Horii : MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats. (Mat. Res. Soc.), 9 (1989) pp. 117-122.
- 15) C. Wei and Z. Liancheng : Shape Memory Materials '94, Proc. Conf., pp.235-238.
- 16) Y. Guanjun and H. Shiming : Shape Memory Materials '94, Proc. Conf., pp.129-135.
- 17) 田中喜久昭、戸伏寿昭、宮崎修一：形状記憶合金の機械的性質、養賢堂
- 18) 舟久保熙康編：形状記憶合金、産業図書 (1984)
- 19) S. Miyazaki and K. Otsuka : Met. trans. A, 17 (1986) pp. 53-63.
- 20) M. Matumoto and T. Honma : New Aspects of Martensitic Transformations (1st Japan Inst. Metals Intern. Symposium on Martensite, Kobe, Japan), (1976) 199.
- 21) V. N. Khachin, V. E. Gunter, V. P. Sivokha and A. S. Savvinov : Proc. Intern. Conf. on Martensitic Transformation (ICOMAT), MIT, (1979) 747.
- 22) C. M. Hwang and C. M. Wayman : Scripta Metall., 17 (1983) 381.
- 23) S. Miyazaki and S. Kurooka and Hoshiya : Trans. Mat. Res. Jpn., Vol.18B, (1994) pp. 1045-1048.

- 24) N. M. Matveeva, V. N. Khachin and V. P. Shivokha, Stable and Metastable phase Equilibrium in Metallic Systems, Ed. M.E. Drits, Izd.Nauka, Moscow (1985) pp. 25.
- 25) V. N. Khachin, N. A. Matveeva, V. P. Sivokha and D. V. Chernov : Doklady Akad. Nauk SSSR, 257 (1981) 167.
- 26) N. M. Matveeva, Yu. K. Kovneristyi, A. S. Savinov, V. P. Sivokha and V. N. Khachin : Proc. ICOMAT-82, Ed. L. Delaey, M. Chanderasekaram, Leuven, Belgium (1982) C4-249.
- 27) M. Nishida, I. Itai, K. Kitamura, A. Chiba and K. Yamauchi : J. de Physique III, 5 (1995) C8-635.
- 28) J. I. Chumljakov and S. V. Starenchenko : J. de Physique III, 5 (1995) C8-803.
- 29) T. E. Buchheit and J. A. Weat : Metall. Trans., 25A (1994) 2383.
- 30) F. Takei, T. Miura, S. Miyazaki, S. Kimura and K. Otsuka : Scripta Met., 17 (1983) 987.
- 31) S. Miyazaki, S. Kimura and K. Otsuka : Phil. Mag. A., (1988) 467.
- 32) R. G. Lange and J. A. Zijiderveld : J. Appl. Phys., 39 (1968) 2195.
- 33) S. Eucken and J. Hirsch : Mater. Sci. Forum, 56-58 (1990) 487.
- 34) D. Y. Li, X. F. Wu and T. Ko : Acta metall. mater., 38 (1990) 19.
- 35) J. H. Mulder, P. E. Thoma and J. Beyer : Z. Metallkd. 84 (1993) 7.
- 36) H. Inoue, N. Miwa and N. Inakazu : Acta mater., 44 (1996) 4825.
- 37) H. Sakamoto, S. Sugimoto, T. Hara and K. Sugayama : Abstracts of '95 Spring meeting of Jpn. Inst. Met, (1995) 313.
- 38) S. Miyazaki, K. Kitamura, K. Nomura, F. Dong and H. Tobushi : SPIE Proc. Series 2716 (1996) 95.
- 39) A. Ishida, M. Sato, A. Takei and S. Miyazaki : Mater. Trans. JIM, 36 (1995) 1349.
- 40) D. M. Grant, S. M. Green and J. V. Wood : Acta metall. mater., 43 (1995) 1045.
- 41) S. Miyazaki, V.H. No, K. Kitamura, K. Anak and H. Hosoda, International Journal of Plasticity, (1999) in press.
- 42) K. Kitamura, S. Miyazaki, H. Iwai, and M. Kohl, Materials Science and Engineering A., (1999) p.758.
- 43) M. Igharo and J. V. Wood, Material Science and Engineering, 98 (1998) P. 443
- 44) Z.L. Xie, J. Van Humbeeck, Y. Liu and L. Delaey, Scripta Materialia, Vol. 37, No 3.
- 45) Y. Furuya, M. Matsumoto, H. Kimura, K. Aoki and T. Masumoto Materials Transactions, JIM, Vol. 31, No. 6 (1990), p.504
- 46) Materials Science and Engineering, A147 (1991) L7

- 47) Beta-Eutectoid Decomposition in Rapidly Solidified Titanium-Nickel Alloys
- 48) M. Matsumoto, K. Aoki, Y. Furuya and T. Masumoto, *Journal de Physique III*, Vol 5, (1995) C8-1099]
- 49) 大塚和弘、沢村武彰、清水謙一 : *Phys. Stat. Sol.*, (a) 5 (1971) 457.
- 50) S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka and Y. Suzuki : *Scripta metall.* 18 (1984) pp. 883.
- 51) S. Miyazaki, K. Otsuka and C.M. Wayman : *Acta Met.*, 37 (1989) pp.1873-1884.
- 52) H. J. Bunge : *Z. Metallk.*, 56 (1965) pp. 872.
- 53) H. J. Bunge : *Texture Analysis in Materials Science*, Butterworths, (1982).
- 54) R. J. Roe : *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) pp. 2024.
- 55) D. Ruer and R. Baro : *Adv. X-ray Anal.*, 20 (1977) pp. 187 ; *J. Appl. Cryst.*, 10 (1977) pp. 458.
- 56) S. Matthies and G. W. Vinei : *Phys. Status Solidi*, (b) 112 (1982) K111, K115.