

## 第2章 実験方法及び解析方法

### 2-1 試料作成

試料作成法は、インゴットから多段ロールの圧延機を用いて、厚さ0.2mmの試料を作成した。試料は、973K-0.6ksで熱処理され、再結晶集合組織の状態になっている。この板材をスタート材として、最終冷間圧延率を0%~70%の間で変化させた板材を作成した。試料厚さは、それぞれ0%材が0.2mmで、70%圧延材が0.06mmである。測定用の試料は、全てワイヤ放電加工機 (spark cut machine)を用いて切り出しを行った。

DSC測定用の試料は、3mm×3mmの形状に切り出した。試料厚さは、それぞれの圧延率で異なる。切り出した試料は表面の酸化膜を取り除くために、酸研磨 (acid polish) を行った。酸研磨は、研磨液として、フッ酸10.0%、硝酸40.0%、水50.0%の混合溶液を用いた。また、323K~333Kの間の温度で研磨を行い、研磨が一様に進むように常時攪拌した。研磨後すぐに水洗を行い、メタノールで脱脂を行った。その後、ドライヤーで乾燥させた。酸研磨の後、目的の熱処理温度 (annealing temperature)で熱処理を行った。次に、電界研磨を行った。電界研磨は、研磨液として無水酢酸92.5%と過塩素酸7.5%を用いた。また、273K~278Kの温度範囲に研磨液の温度を保ちながら、40Vの直流電圧で、各試料につき、1分ずつの電界研磨を行った。研磨後は直ちに試料を水洗いして、メタノールで脱脂後、ドライヤーで乾燥させた。

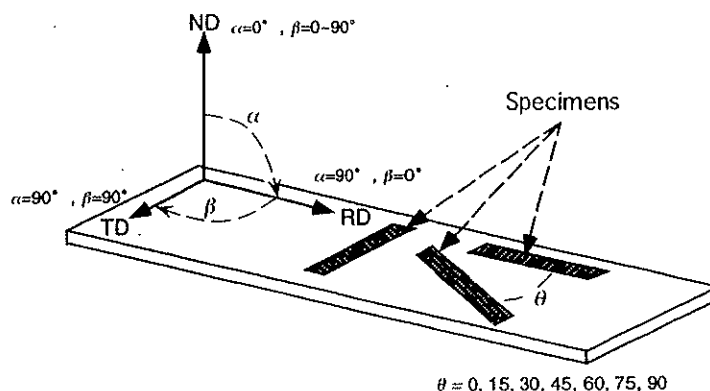


Fig. 2-1 試料のRD、ND、TD方向の定義と熱サイクル試験用試料の切り出し方向

熱サイクル試験用の試料は、Fig.2-1の様に、圧延方向（以下、RD: rolling direction とする）を基準として、RDから圧延面内で、RDから垂直方向(以下、TD: transverse direction とする)まで、 $\theta = 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90$  (deg) の7方位について切り出している。30mm×3mmの形状に切り出した試料の厚さは、それぞれの圧延率で異なる。切り出した試料は表面の酸化膜を取り除くために、酸研磨を行った。酸研磨の後、目的の熱処理温度で熱処理を行った。その後、電界研磨をDSC試料と同様の方法で行った。

極点図測定の試料は、直径38mmの円盤状に切り出した。表面の酸化膜を取り除く目的

で、酸研磨を行った。酸研磨の後、目的の熱処理温度で熱処理を行った。極点図測定用の試料は、反射法の他に、透過法でも測定を行う必要があるため、全ての圧延率の試料について、試料厚さが30  $\mu\text{m}$ になるまで、酸研磨を行った。

格子定数測定用の試料は、8mm $\times$ 16mmの形状に切り出した。表面の酸化膜を取り除くために、酸研磨を行った。酸研磨の後、目的の熱処理温度で熱処理を施した。その後、酸研磨、電界研磨を行った。

## 2-2 DSC測定

形状記憶合金の変態温度を測定するには、DSC (Differential scanning calorimeter ; 示差走査熱量計)を用いて測定するのが一般的である。DSCは、試料と標準物質 (一般的にはアルミナ) を昇温率を一定に保ちながら冷却・加熱を行うことで、その時に生ずる変態熱を測定することにより、変態温度、変態熱を測定する装置である。Fig. 2-2に、典型的なDSC曲線を示す。

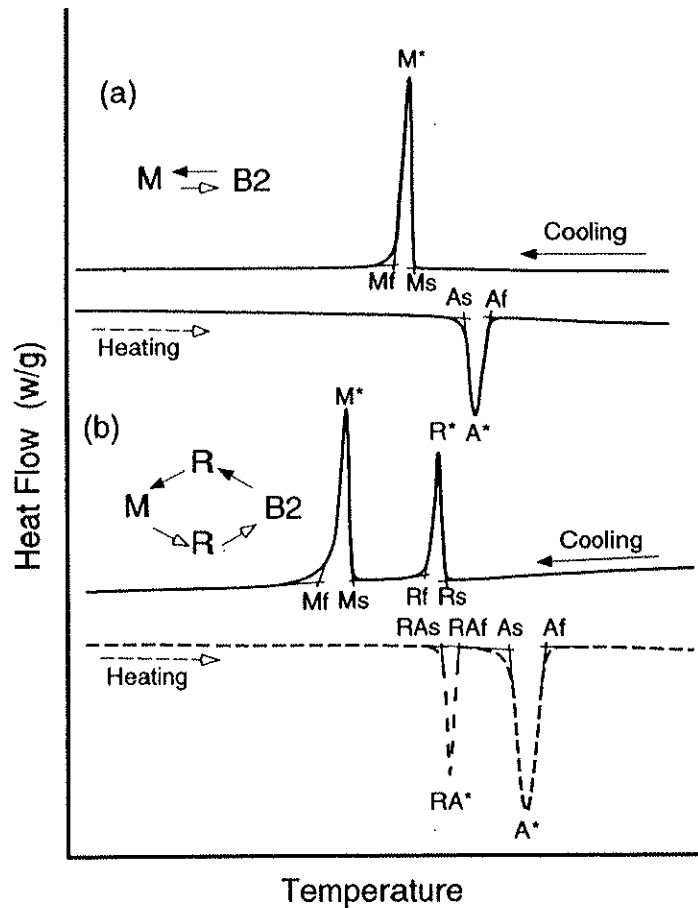


Fig. 2-2 DSC曲線の概要と各温度の定義 (a) 1段階変態 (b) 2段階変態

Fig.2-2(a)は、冷却・加熱共に1段階で、変態・逆変態が起こっている。図中の記号は、Msはマルテンサイト変態開始温度、M\*は変態時のピーク温度、Mfはマルテンサイト変態終了温度である。また、Asは逆変態開始温度、A\*は逆変態時のピーク温度、Afは、逆変態終了温度である。熱処理温度が低い場合や、析出物が存在する場合にR相変態が現れる。Fig.2-2(b)は、R相変態が起こる試料のDSC曲線である。図中の記号は、RsがR相変態開始温度、R\*がR相変態ピーク温度、RfがR相変態終了温度である。RAsがR相逆変態開始温度、RA\*がR相逆変態ピーク温度、RAfがR相逆変態終了温度である。ピーク温度は、変態・逆変態が最も進行している時の温度を示している。

DSC測定に用いた装置は島津製作所のDSC-50で、余分なところに熱が逃げないように標準物質であるアルミナと試料を、それぞれアルミニウムのセルに入れ、ヘリウム雰囲気下で昇温率を10K/minとして測定を行った。

## 2-3 X線回折測定<sup>1)</sup>

X線回折測定 (x-ray diffraction method) は、格子定数測定と集合組織測定の種類の方法で測定を行った。格子定数測定は、中低温ステージを用いて、 $\theta - 2\theta$  スキャンで母相・R相・M相の格子定数 (lattice parameter) を測定した。集合組織の測定は、極点用アタッチメントを用いて、ゴニオの  $\theta - 2\theta$  の関係を、 $\{110\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{211\}$  の3面の回折条件を満たすような関係に保ち、 $\alpha$  軸 -  $\beta$  軸スキャンを行うことで集合組織を測定した。測定の詳しい内容は以下に述べる。

### 2-3-1 格子定数測定

R相・M相変態歪みを計算により見積もるためには、母相・R相・M相の格子定数の情報が必要になる。そのために、格子定数を精密に測定した。

用いた装置は、リガク電機 (株) の「RINT-2000」で、格子定数を測定する目的で「中低温ステージ」を使用した。格子定数測定は、母相は373K、M相は93K、R相変態は303Kのそれぞれの測定温度で、それぞれの相が十分安定化した状態で測定した。試料フォルダには、試料とSiパウダーを同時に配置して測定を行った。この方法は、内部標準法と呼ばれ、格子定数を精密に測定するために良く用いられる方法である。用いた線源は、CuのK $\alpha$ 線、管電圧を40KV、管電流を30mAで測定を行った。 $\theta - 2\theta$  スキャンを、 $2\theta$  角で20度~120度の範囲で行った。格子定数を精密に測定するために、格子定数の精密化に用いるピークの積分強度が同じになるように、スキャンスピードを変化させて測定した。

### 2-3-2 極点図測定

集合組織は、極点用のアタッチメントを用いて、測定を行った。この極点用のアタッチメントには、 $\theta$ 、 $2\theta$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  の4つの軸が存在する。 $\theta$  軸、 $2\theta$  軸は、格子定数測定を行った中低温ステージと同じで、常にブラッグ条件を満たすようになっている。つまり、試料が $\theta$  だけ回転すると、ディテクターが取り付けられている  $2\theta$  軸が、ちょうど  $\theta$  軸の回転角度の2倍動く関係になっている。また、 $\alpha$  軸は、試料を傾けるための軸である。 $\beta$  軸は試料を面内で回転させる軸である (Fig.2-3)。より正確に集合組織を測定するために、Ti-Ni

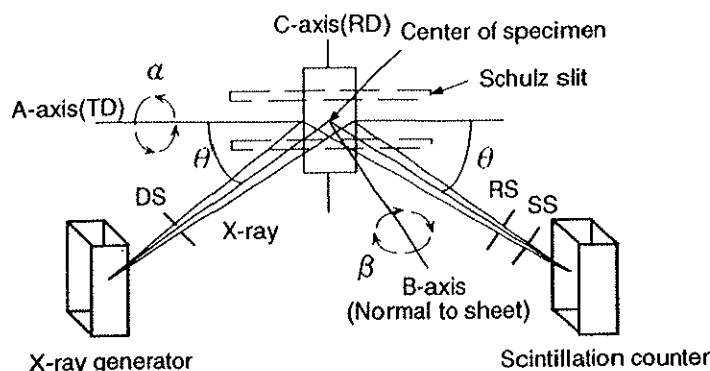


Fig. 2-3 極点用アタッチメントの各軸の定義

系合金の母相のX線回折面の中で、積分強度の大きい順に{110},{200},{211}面の反射について、測定を行った。

極点図測定とは、ゴニオメーターを目的の面の回折が得られる角度にあわせた状態で、試料を傾ける $\alpha$ 軸、試料を面内で回転させる $\beta$ 軸を動かすことにより、試料を3次元的に、全ての角度に移動させて、全ての方位について、多結晶体の結晶粒が、どのような方位に、どの位向いているかということ測定することである。これらの測定を各面に対して行い、それぞれの面の正極点図を得た。

### 2-3-3 結晶方位分布関数(ODF)の導出<sup>2),3)</sup>

1-7-1で述べたように、三次元における結晶方位分布を決定するには、球面調和関数を用いた級数展開法、ベクトル法、WIMV法などが用いられている。この節ではこれらの解析法のうち級数展開法について参考文献<sup>2),3)</sup>の記述に従って説明する。

級数展開法はBungeとRoeによってそれぞれ独自に提案されたが、原理的には同じである。相違点は結晶方位を表すためのオイラー角 (Euler angle) の定義の仕方及び計算方法のみである。以下にBungeの方法について詳しく述べると共に、Roe法との角度変数の間の関係を簡略に述べる。

Bungeの級数展開法における結晶方位の表示には、試料座標系と結晶座標系との間の角度関係を表すオイラー角 ( $\varphi_1, \phi, \varphi_2$ ) が用いられる。通常、試料座標系としては、X軸がRD、Y軸がTD、Z軸がNDに対応している。また、結晶座標系としては立方晶の場合、X軸[100]、Y軸[010]、Z軸[001]で表す。まず、試料座標系と結晶座標系が一致した状態を考える。結晶座標系のZ軸について反時計回りに $\varphi_1$ 回転を行うと、結晶座標系のX、Y、Z軸がそれぞれX'、Y'、Z'軸に移動する。次に移動した結晶座標系のX'軸について $\phi$ 回転を行うと、座標系はX''、Y''、Z''軸に移動する。最後にZ''軸について $\varphi_2$ 回転を行うと、最終的に結晶座標系はX'''、Y'''、Z'''軸に移動する。このときの3つの回転角 ( $\varphi_1, \phi, \varphi_2$ ) によって結晶方位を定義する。結晶方位の表示法を用いた立方晶の{hkl}<uvw>方位は、次式によって対応するオイラー角に変換できる。

$$\sin \varphi_1 = \frac{w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \cdot \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sqrt{h^2 + k^2}}$$

$$\cos \phi = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\cos \varphi_2 = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad \text{または} \quad \sin \varphi_2 = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (2.2.1)$$

$$h=k=0 \text{ のとき } \cos(\varphi_1 + \varphi_2) = \frac{u}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

多結晶体の結晶方位分布はオイラー角を用いた関数  $f(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  で表され、この関数のことを結晶方位分布関数 (ODF: crystallite orientation distribution function) と呼んでいる。この関数を求めれば、オイラー角  $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  の方位を持つ結晶の存在量を知ることができる。以下にその手順を示す。

結晶方位分布関数  $f(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  は一般化された球面調和関数  $T_l^{mn}(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  を用いて次式のよう  
に級数展開出来る。

$$f(\varphi_1, \phi, \varphi_2) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=-l}^{+l} C_l^{mn} T_l^{mn}(\varphi_1, \phi, \varphi_2) \quad (2.2.2)$$

ここで球面調和関数  $T_l^{mn}(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  は一般化されたルジャンドル倍関数  $P_l^{mn}(\phi)$  によって定義され、

$$T_l^{mn}(\varphi_1, \phi, \varphi_2) = e^{im\varphi_2} P_l^{mn}(\phi) e^{in\varphi_1} \quad (2.2.3)$$

さらに、このルジャンドル倍関数  $P_l^{mn}(\phi)$  はフーリエ級数により、

$$P_l^{mn}(\phi) = \sum_{s=-l}^{+l} a_l^{mns} e^{is\phi} \quad (2.2.4)$$

のように表現できる。また、展開係数  $a_l^{mns}$  は

$$a_l^{mns} = i^{m+n+2s} P_l^{mn}\left(\frac{\pi}{2}\right) P_l^{sn}\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad (2.2.5)$$

のように定義され、定数  $P_l^{mn}\left(\frac{\pi}{2}\right)$  のみを用いて計算可能である。

従って、球面調和関数  $T_l^{mn}(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  は既知となり、式 (2.2.2) における展開係数  $C_l^{mn}$  を測定した極点図から決定すれば、結晶方位分布関数  $f(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  を計算によって求めることができる。一般にこの級数展開法では、複数の回折面について測定した極点図を用いて計算を行う。極点図は、試料座標系を基準とした球面極座標  $(\alpha, \beta)$  における  $\{hkl\}$  面の極密度分布を示している。このため、極点図  $P_{hkl}(\alpha, \beta)$  は球面調和関数  $K_l^n(\alpha, \beta)$  を用いて次

式のように展開することができる。

$$P_{hkl}(\alpha, \beta) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=-l}^{+l} F_l^h(hkl) K_l^n(\alpha, \beta) \quad (2.2.6)$$

この球面調和関数  $K_l^n(\alpha, \beta)$  は規格化されたルジャンドル倍関数  $\bar{P}_l^n(\alpha)$  によって

$$K_l^n(\alpha, \beta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\beta} \bar{P}_l^n(\alpha) \quad (2.2.7)$$

のように定義される。このルジャンドル倍関数  $\bar{P}_l^n(\alpha)$  は、式 (2.2.4) と類似のフーリエ級線形に表わすことによって求めることができる。そこで球面調和関数  $K_l^n(\alpha, \beta)$  に共役な球面調和関数を  $K_l^{n*}(\alpha, \beta)$  とし、さらに極点図の規格化条件

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} P(\alpha, \beta) \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta = 4\pi \quad (2.2.8)$$

を満たす極点図を用いれば、球面調和関数の正規直交条件から式 (2.2.6) の展開係数  $F_l^h(hkl)$  は

$$F_l^h(hkl) = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} P_{hkl}(\alpha, \beta) K_l^{n*}(\alpha, \beta) \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta \quad (2.2.9)$$

で得られる。一方、展開係数  $F_l^h(hkl)$  は結晶方位分布関数  $f(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  の展開係数  $C_l^{mn}$  と

$$F_l^h(hkl) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} C_l^{mn} K_l^{m*}(\theta_{hkl}, \gamma_{hkl}) \quad (2.2.10)$$

の関係があるため、この連立一次方程式を解くことにより式 (2.2.2) の展開係数  $C_l^{mn}$  を決定することができる。ここで、 $\theta_{hkl}$  と  $\gamma_{hkl}$  は、結晶座標系を基準とした球面極座標  $(\theta, \gamma)$  における  $\{hkl\}$  面の法線方向の角度を示している。また式 (2.2.10) の展開係数  $F_l^h(hkl)$  は、複数の極点図測定から求めた値であるため、実際には式 (2.2.10) の最小2乗近似をとることによって行われる。

式 (2.2.10) より展開係数  $C_l^{mn}$  の未知数は  $(2l+1)$  個存在することがわかるが、結晶の対称性によって独立な係数  $C_l^{mn}$  の数は減る。立方晶の場合、2つの極点図で展開次数  $l=22$  まで、3つの極点図で展開次数  $l=34$  まで偶数項の  $C_l^{mn}$  を計算できるが、極点図の測定誤

差を考慮すると、 $l=22$ まで展開するには3つの極点図を用いた方が良い。

結晶方位分布関数 $f(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ は3つの角度変数 $\varphi_1, \phi, \varphi_2$ を直角座標にとった三次元空間の密度分布として表示され、極点図が対称性を持つ場合、立方晶系では3つの角度変数 $\varphi_1, \phi, \varphi_2$ ともに $0\sim 90^\circ$ の範囲を示せば良い。しかしながら、一般的に正確な三次元表示は難しいので、通常、結晶方位分布関数 $f(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ は $\varphi_2$ を一定にした断面 ( $\varphi_1$ - $\phi$ 断面) を用いて二次元的に表示することが多い。Bunge方式により、立方晶における理想方位の位置を式(2.2.1)から求めた。これらの断面には主要方位成分が多数含まれているのでよく用いられる。

以上、Bungeの方法について記述したが、本節の始めに述べたようにRoeの方法もBungeの方法と数学的に同等である。相違点は結晶方位を表すためのオイラー角 (Euler angle) の定義の仕方で、Roeの方法では結晶方位分布関数を $W(\varphi, \theta, \phi)$ と表現する。Bungeの方法とRoeの方法との間には次の角度変数の関係から相互換算することができる。

$$\left. \begin{aligned} \varphi(\text{Roe}) &= \varphi_1(\text{Bunge}) - \frac{\pi}{2} \\ \theta(\text{Roe}) &= \phi(\text{Bunge}) \\ \phi(\text{Roe}) &= \varphi_2(\text{Bunge}) + \frac{\pi}{2} \end{aligned} \right\} \quad (2.2.11)$$

本研究においては $\{110\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{211\}$ の3つの面について極点図測定を行い、展開次数は $l=22$ まで行う級数展開法を基本にして結晶方位分布関数 (ODF) を導出した。得られた結晶方位分布関数 (ODF) をオイラー空間の断面における典型的な集合組織と対応させることにより、集合組織の特定を行った。

#### 2-3-4 逆極点図の導出<sup>2),4)</sup>

前述のように、この結晶方位分布関数 (ODF) によって試料中のあらゆる方位についての結晶方位分布が定量的に評価できる。式(2.2.1)を用いて、この結晶方位のオイラー角表示をMiller指数で結晶方位分布を表すことが可能である。このMiller指数による結晶方位分布は、ステレオ投影図上に表すことができる。この時、各結晶方位を標準三角形上に投影することで、標準三角形内ですべての結晶方位分布状態を表すことが可能である。このように、標準三角形内の結晶方位分布状態を軸密度の分布で示したものを逆極点図 (inverse pole figure) と呼ぶ。

逆極点図の導出により、試料座標系において、あらゆる方向で見た時の結晶の軸密度分布状態を観察することができる。本研究では5° 間隔で $\alpha$ 及び $\beta$ 回転した方向から見たときの逆極点図を導出し、評価している。

### 2-3-5 計算による変態歪みの角度依存性の評価<sup>5)</sup>

ここでは、集合組織を反映した多結晶試料の変態歪みの計算方法について述べる。

変態歪みは、各引張り軸方位について、RDからTD方向に、5° 間隔で計算を行った。この時の引張り軸方位は、Fig.2-1の座標で、 $\alpha$ 軸を90° に固定して、 $\beta$ 軸を0° から90° への変化させたものに対応する。まず始めに、完全にランダムな多結晶試料について、計算方法を示す。Fig.1-13に示した標準三角形の36分割の各領域の重心の指数[h,k,l]について、1-6で述べた方法で、変態歪み( $\epsilon_i$ ,  $i=1\sim 36$ )を計算により求める。もし、完全にランダムな多結晶試料であれば、それぞれの領域の変態歪みの平均を取ることで、ランダムな多結晶試料の変態歪み( $\epsilon$ ) を、式(2.2.12)により求めることが出来る。

次に、集合組織を反映した多結晶試料の変態歪みの計算を行う。

$$\epsilon = \frac{\sum_{i=1}^{36} \epsilon_i}{36} \quad (2.2.12)$$

結晶方位分布関数ODFを用いて、それぞれの引張り軸方位についての、逆極点図を求めることが出来る。逆極点図から、Fig.1-13の標準三角形の36分割の各領域の軸密度の平均値 $I_i$ を求めることが出来る。これを用いて変態歪みは以下のように求める。

$$\epsilon_\theta = \frac{\sum_{i=1}^{36} (\epsilon_i \times I_i)}{\sum_{i=1}^{36} I_i} \quad (2.2.13)$$



## 2-4 一定荷重下の熱サイクル試験

一定荷重下で冷却・加熱を行ったときの歪み-温度曲線を測定することで、発生する変態・逆変態歪み、変態・逆変態温度などの形状記憶特性を評価することができる。そのため、一定荷重下での熱サイクル試験を行った。

Ti-Ni形状記憶合金の試料を一定荷重下で、冷却・加熱を行うと、Fig.2-4のような歪み-温度曲線 (strain-temperature (S-T) curve) が現れる。一段階で変態・逆変態が起こる試料はFig.2-4(a)の様な変形挙動を示す。また、R相変態が現れるような試料では、Fig.2-4(b)の様な変形挙動を示す。いずれの図でも、冷却時のカーブは実線、加熱時のカーブは破線で表している。図中の記号の説明をすると、 $M_s$ 点の変態開始温度、 $M_f$ 点の変態終了温度である。また、 $A_s$ 点は逆変態開始温度、 $A_f$ 点は逆変態終了温度である。

$\epsilon_m$  はマルテンサイト変態時に発生する歪みを表している。 $\epsilon_a$  は、逆変態時に発生する逆変態歪みを表している。また、加熱しても回復しない塑性歪みを  $\epsilon_p$  で表している。また、 $M^*$  は、S-Tカーブとマルテンサイト変態歪みの半分の値の交点である。 $A^*$  は、S-Tカーブと逆変態歪みの半分の値の交点である。測定には、島津製作所製オートグラフAG10kNDインストロン型引張り試験機を用いた。Fig.2-5にその概要を示す。熱サイクルには、特殊な2重構造のデューワーボトルを用いた。内側の槽に低温用のシリコンオイルを満たし、これを熱媒体とした。液体を熱

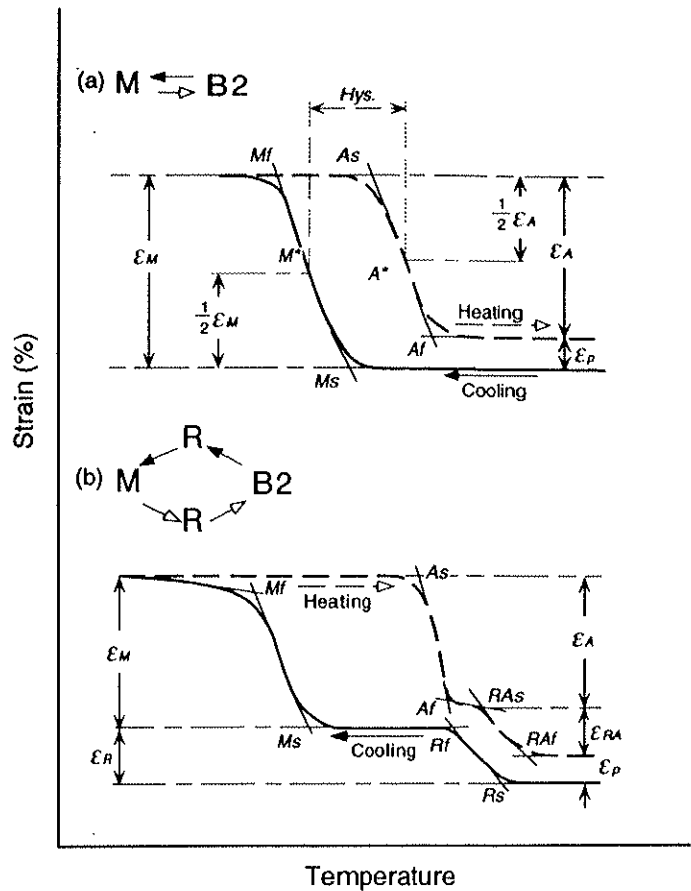


Fig. 2-4 歪み-温度曲線の概要と各温度・歪みの定義 (a) 1段階変態 (b) 2段階変態)

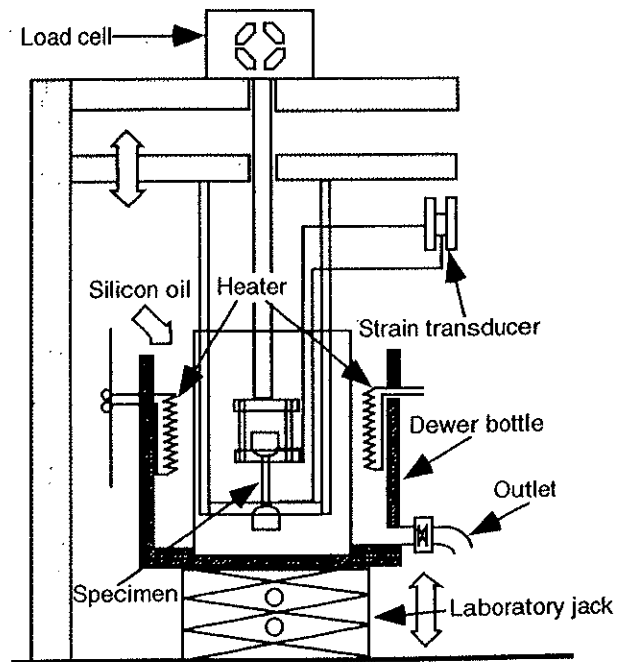


Fig. 2-5 オートグラフAG10kND装置の概要<sup>6)</sup>

媒体に用いることで熱容量を稼ぎ、試料温度と周囲の温度が完全に一致させることが出来るので、試料温度を正確に測定・制御することができる。また、このオイルは、203K～473Kという温度範囲で用いることが出来るのが特徴である。温度調節の方法は、加熱時には外側の槽に高温用のシリコンオイルを入れ、ヒーターで加熱した。高温用のシリコンオイルは、233K～573Kで用いる事が出来るものを使用した。冷却時には、外側の槽に液体窒素を注いだ。また、試料の温度が均一になるように、マグネティックスターラーにより攪拌した。

2-5 参考文献

- 1) 理学電機株式会社分析センター編：X線回折の手引き、理学電機株式会社
- 2) 井上博史：軽金属 Vol. 42 No.6 (1992)
- 3) 長嶋普一：日本金属学会会報 第21巻 第11号 (1982) p.842.
- 4) 魯範憲：筑波大学大学院理工学研究科修士論文
- 6) K.Kitamura, S.Miyazaki, H.Iwai, and M. Kohl, "Effect of Rolling Reduction on the Deformation Texture and Anisotropy of Transformation Strain in Ti-50.2at.% Ni Thin Plates", Materials Science and Engineering A., (1999) p.758.
- 5) 中条至誠：筑波大学大学院理工学研究科修士論文