

## 白色 X 線微小ビームによる多結晶形状記憶合金の粒内の残留応力解析 Analysis of Residual Stress in Grains in Polycrystalline Shape Memory Alloy using White X-ray Microbeam

鈴木 茂<sup>a</sup>, Kwon Eui Pyo<sup>a</sup>, 佐藤 成男<sup>b</sup>, 藤枝 俊<sup>a</sup>, 篠田 弘造<sup>a</sup>,  
丸山 忠克<sup>c</sup>, 梶原 堅太郎<sup>d</sup>, 佐藤 真直<sup>d</sup>  
Shigeru Suzuki<sup>a</sup>, Kwon Eui Pyo<sup>a</sup>, Shigeo Sato<sup>b</sup>, Shun Fujieda<sup>a</sup>, Kozo Shinoda<sup>a</sup>  
Tadakatsu Maruyama<sup>c</sup>, Kentaro Kajiwara<sup>d</sup>, Masugu Sato<sup>d</sup>

<sup>a</sup> 東北大学多元物質科学研究所, <sup>b</sup> 東北大学金属材料研究所,  
<sup>c</sup> 淡路マテリア(株), <sup>d</sup> (財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,

<sup>b</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, <sup>c</sup> Awaji Materia Co., Ltd.

<sup>d</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute

多結晶の鉄系形状記憶合金における結晶粒内の残留応力を明らかにするために、室温変形後に加熱した試料内の格子歪みを白色 X 線マイクロビームによるラウエ回折より求めた。大角粒界のない単結晶状試料について、荷重前でも試料作製時に僅かな残留応力が形成されることが確認された。塑性変形を加えた後に加熱したところマルテンサイトの逆変態により顕著な形状回復が見られた。また、塑性変形により生じたマルテンサイト相が加熱によりほぼ完全に逆変態するため、残留応力がほぼ解放されることが明らかになった。

**キーワード：** 鉄系形状記憶合金、白色 X 線微小ビーム、残留応力、マルテンサイト変態、  
二次元検出器

### 背景と研究目的：

高濃度に Mn を含む Fe-Mn-Si 系合金は形状記憶効果を示すため、機能性をもつ構造材料として利用されつつある。この合金系には高価な希少元素が添加されていないため、産業界において新しい構造材料として期待されており、たとえば、クレーン等の輸送機器レールや配管の継ぎ手等に用いる材料として工業的な利用が拡大している。一般に、継ぎ手部材等に成形した Fe-Mn-Si 系合金は、室温付近で数%変形した後に、低(350°C程度)で加熱することにより、ある程度の形状回復を示す。この合金は多結晶材であり、変形や加熱に伴い各結晶粒内で複雑なせん断変形や回復挙動を示す[1]。これらの形状記憶効果には、応力誘起マルテンサイト変態とその逆変態が関係する。すなわち、変形と形状回復過程でマルテンサイト変態と逆変態だけが起これば理想的な形状回復が起こる。しかし、実際の形状の回復過程には、不可逆的なすべり変形による不均一変形等も影響するため、形状回復率は必ずしも高くない[2]。また、加熱による形状回復過程では、多くの結晶粒においてマルテンサイト相は逆変態を示すが、すべりによる塑性変形との関係で、加熱後の試料には最終的に複雑な残留応力等が存在することが予想される。さらに、このような残留応力は、加熱後の多結晶材全体の形状にも大きな影響を及ぼすと考えられる。このため、形状記憶合金を構造体として使用するには、構造体全体の形状に影響を及ぼす残留応力、および変形や加熱における残留応力の変化を評価することが重要となる。そこで、本研究では Fe-Mn-Si 系合金の変形や形状回復処理後において結晶粒内での微視的歪(格子面間隔の変化)の測定を行い、結晶粒内の残留応力を評価することを目的とした実験を行った。

### 実験：

試料には、高温で再結晶焼鈍した Fe-28%Mn-6%Si-5%C(in mass %)の多結晶合金を用いた。この合金では初期変形量に依存して形状回復率が変化を示し、それには室温付近での変形による応力誘起マルテンサイト変態、比較的低温での加熱による逆変態、およびすべり変形が深く関係している。この応力誘起マルテンサイト変態は、多くの方(またはバリエーション)をもつ多結晶中でも特定の方位をもつ結晶粒において起こりやすく、材料の最終形状は結晶粒内の残留応力分布に影響

響される。そこで、引張り方向に対し顕著な形状記憶効果を示す方位の粗大粒を切り出し(試験片厚さ: 0.3 mm)、変形(応力誘起マルテンサイト変態前)と変形後の加熱により逆変態させた試料について残留応力を評価することとした。

本研究では、多結晶の結晶粒内・粒間の格子歪み分布を測定することを目的としている。この場合ゲージボリュームは単結晶領域に相当するため、測定系に単結晶回折の測定スキームが必要になる。つまり、任意の結晶方位を持つ結晶粒からのラウエ回折が測定できる測定系が必要システムになる。そこで、白色 X 線回折系が利用できる BL28B2 にて実験を行った。

まず白色 X 線微小ビーム ( $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) を試料面法線方向に照射し、そのラウエ回折をフラットパネル検出器により二次元イメージとして測定する。試料面内の  $0.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$  の領域を二次元的に走査することで得た透過ラウエパターンの変化から粒界位置を決定し、走査範囲における結晶粒イメージを得る[3]。次に、得られた結晶粒イメージの中から目的の幾つかの位置を選び、その位置で得られるラウエ回折スポットについて、半導体検出器を用いてエネルギースペクトルを測定する。このエネルギースペクトルを面間隔に変換し、各回折面に対する格子面間隔を求める。引張変形により格子面間隔は変化するが、その変化量について平面応力を仮定し、残留応力を算出した。この解析法は、基本的に単結晶の残留応力解析法に基づいている[4]。この測定・解析系の開発は JASRI の梶原らにより行われ、論文にて報告されている[5]。本研究ではこの測定・解析系を利用することで、作製したままの試料、および 23%引張り変形後に加熱によりほぼ形状が回復した試料における残留応力を解析した。なお、結晶粒の方位確認と結晶粒界やサブグレインのイメージを取得するため、あらかじめ電子後方散乱回折 (EBSD) による組織イメージを測定した。図 1 は本実験に利用した試料の一つの組織イメージである。赤の破線にて測定領域を示し、+印の位置にて残留応力を測定した。試料全領域が引張方向に  $\langle 144 \rangle$  付近(マルテンサイト変形に対する Schmid 因子が最大となる結晶方向)の結晶方位を持つが、サブグレインにより領域化されている。このサブグレインによる残留応力への効果を探ることも目的の一つとした。本報告はこの測定試料の解析結果について記述する。

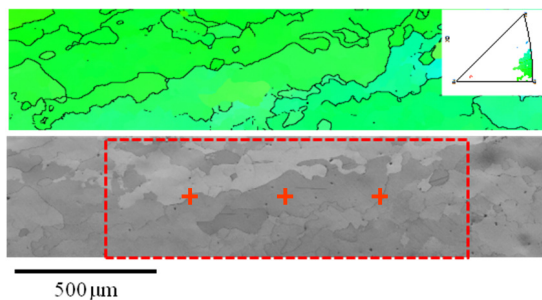


図 1. 引張り方向(横方向)に対して  $\langle 144 \rangle$  付近の結晶方位(形状回復率が大きい方位)をもつ粗大粒の EBSD による逆極点図 (IPF) マップ像(上)、およびバンドコントラストマップ像(下)。

### 結果および考察:

今回の鉄系形状記憶合金においてマルテンサイト変態する際の母相との結晶方位関係に基づくと、引張り方向に対して  $\langle 144 \rangle$  付近の結晶方位をもつ結晶粒の形状回復率は大きく、 $\langle 001 \rangle$  付近の方位の結晶粒では小さい[2]。ここでは、図 1 に示す  $\langle 144 \rangle$  付近の結晶方位をもつ単結晶状試料について、残留応力を評価した結果を示す。この試料を引張り変形すると、応力誘起マルテンサイト変態が起こる。その様子は、BL28B2 に設置された測定位置設定用の光学顕微鏡により、本実験の引張りステージによる変形により薄い板状のマルテンサイト相の形成が観察された。その試料を  $350^\circ\text{C}$  程度に加熱すると形状がほぼ回復し、変形により生じたマルテンサイト相がほぼ消滅することが観察された。

図 1 の赤線で囲まれた領域 ( $0.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$  の領域) で、白色 X 線微小ビームの照射位置を走査した。透過ラウエイメージの変化から結晶方位の変化を読み取り、粒界イメージの取得を試みた。解

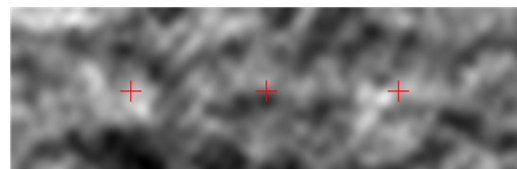


図 2. 引張変形前試料について、透過ラウエイメージの走査から得られた粒界イメージ。+印は図 1 に示した残留応力測定位置を表す。

析には梶原らにより開発されたプログラム[3]を利用した。求められた粒界イメージを図2に示す。サブグレインの不明瞭な粒界イメージが得られた。サブグレインの結晶粒方位差は小さいため、測定位置ごとのラウエイメージの変化が小さいことを反映していると推察される。

サブグレインの残留応力分布への効果を調べるため、個々のラウエスポットについてエネルギースペクトルを測定する。観測された典型的なラウエパターンを図3に示す。引張変形、また加熱による形状回復によりラウエパターンが変化する。そのラウエイメージにおける個々のラウエスポットの最強強度の位置にてエネルギースペクトルを測定した。その結果求められた主応力(赤：引張応力、青：圧縮応力)の大きさおよび方向を図4に示す。線の向きが主応力の方向を表し、中心からの長さが応力値を表す。引張変形前でも、100 MPa程度の残留応力が観測される。この残留応力は凝固過程で形成された不均一な応力分布に起因すると推察される。

23%の引張歪みでは、図5に示すようなマルテンサイト変態が生じ、多量のマルテンサイト相が形成される。このため、ラウエイメージにはマルテンサイト相のラウエスポットが加わる(図3)。この影響により母相の回折に対する回折指数の同定が滞っている。この問題を解決するため、マルテンサイト相の結晶構造をもとにラウエイメージをシミュレートし、マルテンサイト相からのラウエスポットを解析から除去する。その結果をもとに、母相からのラウエ回折スポットについて指数同定を行い、残留応力解析を進める予定である。

23%の歪みまで変形した試料を350°C程度に加熱したところ、ほぼ完全に形状回復が生じた。それに伴い、ラウエ回折のスポット位置は元の位置におおよそ戻ることが確認された(図3)。一方、スポットサイズには変化が生じており、サブグレイン構造に変化が生じていることを推定できる。これに伴い、fcc母相には不均一な残留応力の形成が予想された。しかしながら、図4に示す残留応力の値は概ね小さい。つまり、形状回復に伴い残留応力はほぼ解放される。このような振る舞いは、大角粒界がほぼない測定試料であったため、形状回復の際に粒界拘束によるマルテンサイトの残留がほとんど生じなかったことに主に起因すると推察される。さらに、全ての測定位置で残留応力が小さいことは、小角粒界による残留応力への影響が小さいことを示唆している。

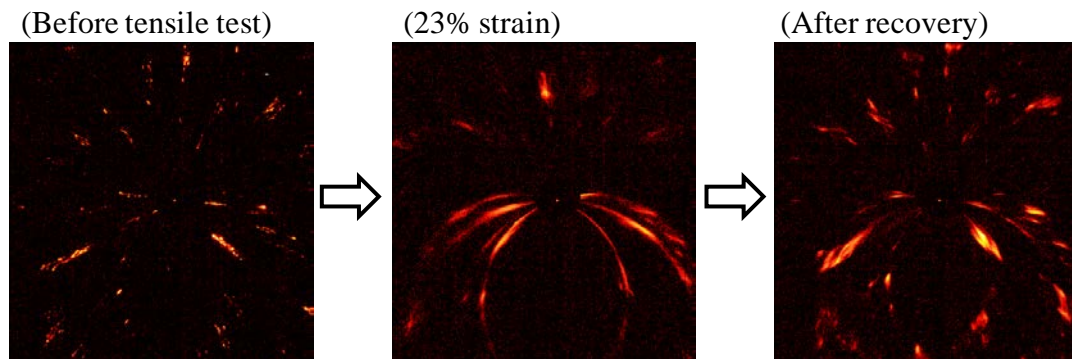


図3. 引張変形前、23%引張歪み負荷、さらに除荷後において熱処理により形状回復した試料のラウエイメージ。



図4. 引張変形前試料の各測定位置の主応力(MPa)、および引張変形後に加熱形状回復した試料の主応力。線方向が主応力方向を表し、その長さが応力値を表している。図中の数値は赤字が引張応力、青字が圧縮応力の値を表す。

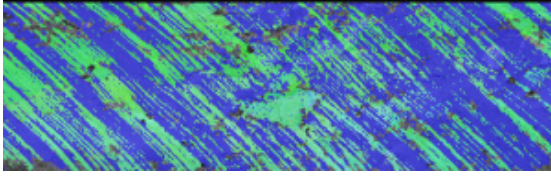


図5. (左)横方向に引張り変形した試料のEBSDによる逆極点図(PF)マップ像。青色部は、応力誘起マルテンサイト変態により生成したhcp相を示している。

#### まとめ：

本研究では、マルテンサイト変態による形状記憶効果を示すFe-Mn-Si-Cr合金について、白色X線マイクロビームによるラウエ回折を利用した残留応力解析法から、引張変形に伴うマルテンサイト変態と加熱による逆変態が残留応力に及ぼす影響を解析することを目的とした。これまで得られた知見として、大角粒界がほぼない試料では、20%以上の変形後においても加熱によりマルテンサイト相がほぼ完全に逆変態することで大きな残留応力は生じないことが確認された。これは、大角粒界の拘束によるマルテンサイトの逆変態抑制を免れたことによると推察される。あわせて、小角粒界をまたぐ多数の測定位置の応力値から、小角粒界が残留応力に及ぼす影響は小さいことが明らかになった。加熱後の形状記憶合金の最終的な全体形状に残留応力と残留マルテンサイトが影響を及ぼすことを踏まえれば、組織制御は大角粒界の制御がターゲットになることを示している。

#### 今後の課題：

本研究では、形状記憶合金の引張荷重負荷下と加熱による形状回復後の試料を測定した。今後、引張荷重下、および除荷時の測定結果をもとに内部応力の変化を解析する。それをもとにマルテンサイト変態に伴われる内部応力の特徴を議論し、さらに内部応力が与える逆変態への影響を考察する予定である。

また、本報告は形状回復効果が大きい試料の残留応力解析結果をもとに考察したが、結晶方位依存性、および粒界拘束が与える残留応力の影響については不明な点が多い。一方、形状回復効果の小さい<001>方位を持つ単結晶状試料、またbamboo構造(引張軸垂直方向のみに大角粒界を持つ組織)試料の測定も実施している。これら試料の解析を進めることで、実用的な多結晶材料を念頭に置いた、残留応力制御による形状記憶特性制御を目指す。

#### 参考文献：

- [1] A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori, *Acta Metall.*, 30, 1177 (1982).
- [2] E. P. Kwon, S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 5007 (2011).
- [3] K. Kajiwara, M. Sato, T. Hashimoto, I. Hirose, T. Yamada, T. Terachi, T. Fukumura, K. Arioka, *Phys. Status Solidi A*, **206**, 1838 (2009).
- [4] 田中啓介、鈴木賢治、秋庭義明、残留応力のX線評価、養賢堂、p.263, (2006).
- [5] K. Kajiwara, M. Sato, T. Hashimoto, T. Yamada, T. Terachi, T. Fukumura, K. Arioka, *ISIJ Inter.*, to be published.