形状記憶合金の残留 M 相分率を考慮した構成式モデル

佐久間俊雄^{1,*1} 三原 祐二^{2,*2} 越智 保雄² 山内 清³

¹電力中央研究所, 材料科学研究所

²電気通信大学, 知能機械工学科

³東北大学, 先進医工学研究機構

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 8 (2005), pp. 581-586

Special Issue on Smart Materials

© 2005 The Japan Institute of Metals

Constitutive Equation in Consideration with Slip-Deformed Martensite after Deforming of Ti-Ni Shape Memory Alloy

Toshio Sakuma^{1,*1}, Yuji Mihara^{2,*2}, Yasuo Ochi² and Kiyoshi Yamauchi³

¹Central Research Institute of Electric Power Industry, Komae 201-8511

²University of Electro-Communications, Chofu 182-8585

³Tohoku University, Sendai 980-8577

The modeling of the transformation and deformation behavior of a shape memory alloy has been investigated in various researchers. However, there are few reports that investigated plastic deformation of shape memory alloys. In case an actual product is designed, the modeling in consideration of plastic deformation is indispensable. In this work, plastic deformation after pre-deformation is considered using the volume fraction of slip-deformed martensite. New kinetics and constitutive equations for the reverse transformation process are proposed. The material constants in the proposed equations are determined from the results of tensile and heating/cooling tests on Ti-50 at%Ni alloy. The calculated results describe well the deformation and transformation behavior affected by pre-strain.

(Received February 22, 2005; Accepted June 30, 2005)

Keywords: constitutive equation, kinetics, shape memory alloy, titanium-nickel alloy, residual martensite volume fraction, pre-deforming

1. 緒 言

形状記憶合金の複雑な変形挙動や形状回復挙動を構成方程式で記述することは非常に困難であるが, 形状記憶合金を用いて, その形状記憶特性を利用した様々な製品を設計するためには, 回復量や回復応力をシミュレーションすることのできる構成方程式の開発は不可欠と言える. 近年, 形状記憶合金の構成方程式に関しては多くの研究がなされており, 単軸, 多軸に関わらず盛んに議論が行われている¹⁻⁷⁾. 田中らはマルテンサイト相の体積分率を内部変数として導入し, Magee の変態カイネティックスを採用し, 応力ひずみ関係や低ひずみ領域での超弾性挙動の記述, 変態過程の構成式を提案している⁶⁾. 形状記憶合金を実際に適用するためには, マルテンサイト相での変形の際に生じる塑性変形や変態温度の変化も考慮する必要がある. しかし, 塑性変形が残る領域まで負荷することを想定した研究は少なく, より正確な形状記憶合金の変形挙動のモデリングにはそれらを考慮した構成式の開発が急務となっている.

形状記憶合金に変形を加えると, すべりの臨界応力の低いマルテンサイト相が優先的にすべり変形する. すべり変形したマルテンサイト相は逆変態終了温度以上まで加熱しても母相には戻らず, マルテンサイト相のまま残留する. 著者らは母相内に残留したマルテンサイト相の体積分率を残留マルテンサイト相分率と定義し, 予ひずみによって導入された転位の指標として扱えることを明らかにしてきた^{8,9)}. また, 予ひずみを負荷することにより逆変態開始・終了温度は上昇することが報告されている¹⁰⁻¹³⁾.

本報では, 単軸引張に対する形状記憶合金の構成式と変態カイネティックスに関し, 予ひずみの負荷による材料内部の損傷と変態温度変化を考慮することにより, 新たな構成関係と逆変態カイネティックスを提案している.

2. 構 成 式

2.1 応力-ひずみ関係

形状記憶合金のマルテンサイト相における引張試験より得られる応力-ひずみ関係は Fig. 1 に示すように 4 つの領域に分けることができる.

領域 I はマルテンサイト相の弾性変形領域であり, 応力は直線的に増加する. 応力 σ_1 に達すると双晶バリエーションの再

*1 現在: 大分大学 (Present address: Oita University)

*2 電気通信大学大学院生 (Graduate Student, University of Electro-Communications)

Fig. 1 Schematic drawing of stress-strain curve of martensitic phase.

配列が始まり、再配列領域Ⅱでは応力はほとんど変化しない。領域Ⅲではバリエーションの再配列が終了し、単一バリエーションの弾性変形により再び応力は直線的に増加する。領域Ⅳではひずみ硬化域となる。本報では、これらの現象を考慮して形状記憶合金の応力-ひずみ関係を以下の式(1)により表現することとする。

$$\dot{\sigma} = f(\dot{\epsilon}) + g(\dot{\theta}) + h(\dot{\xi}) \quad (1)$$

ここで σ, ϵ はそれぞれ応力、ひずみ、 θ は温度、 ξ はマルテンサイト相の体積分率を表す。また、文字の上のドットは時間微分を表す。領域Ⅰ～Ⅳのそれぞれの領域での応力ひずみ関係を以下に示す。なお、本報で扱う温度領域では試料の熱膨張は微小であるとし、 $g(\dot{\theta}) = 0$ とする。よって、式(1)は以下の式(1')となる。

$$\dot{\sigma} = f(\dot{\epsilon}) + h(\dot{\xi}) \quad (1')$$

領域Ⅰでは、応力はひずみの増加とともに一定の割合(マルテンサイト相の弾性定数 E_M)で増加する。したがって以下の式(2)で応力-ひずみ関係を記述することができる。ここで、 t_1 は領域Ⅱに移移するまでの時間を表す。

$$\Delta\sigma_1 = \int_0^{t_1} f(\dot{\epsilon}) dt = E_M \Delta\epsilon_{01} \quad (2)$$

領域Ⅱでは、バリエーションの再配列により応力はほとんど増加しない。このときの応力の増加率は $E' (=E_M + S)$ で表すことにする。したがって領域Ⅱにおける応力ひずみ関係は次式となる。

$$\Delta\sigma_2 = \int_{t_1}^{t_2} f(\dot{\epsilon}) dt = E' \Delta\epsilon_{12} \quad (3)$$

領域Ⅲでは再配列後の単一バリエーションの弾性変形であり、応力は単一バリエーションの弾性定数 $E'' (=E_M + S')$ により直線的に増加する。したがってその時の応力-ひずみ関係は以下の式(4)で表すことができる。ここで、 t_2 は領域Ⅲに移移するまでの時間を表す。

$$\Delta\sigma_3 = \int_{t_2}^{t_3} f(\dot{\epsilon}) dt = E'' \Delta\epsilon_{23} \quad (4)$$

領域Ⅳではひずみ硬化が始まり、応力-ひずみ関係はひず

み硬化式で表すことができ、以下の式(5)となる。ここで、 t_3 は領域Ⅳに移移するまでの時間を表す。

$$\Delta\sigma_4 = \int_{t_3}^{t_4} f(\dot{\epsilon}) dt = F \epsilon_{34}^n \quad (5)$$

また、何れの領域においても除荷時はマルテンサイト相の弾性定数 E_M で戻ると仮定する。除荷過程における応力、ひずみの変化をそれぞれ $\Delta\sigma_{UL}, \Delta\epsilon_{UL}$ とすると、全ての領域において除荷時の応力-ひずみ関係は以下の式(6)で表すことができる。

$$\Delta\sigma_{UL} = E_M \Delta\epsilon_{UL} \quad (6)$$

2.2 非拘束昇温過程のひずみ-M 相分率

マルテンサイト相状態で予ひずみを負荷した後除荷し、ひずみを拘束せずに昇温する場合を考える。

マルテンサイト相状態で予ひずみを負荷すると材料内部にすべり変形が発生する。その後の昇温により逆変態が完了してもすべり変形を受けたマルテンサイト相は母相に戻らず母相の中に残留することとなる。形状記憶合金の回復特性をシミュレーションするにあたり、この残留マルテンサイト相分率を考慮することによって予ひずみによって導入される塑性変形も表すことができる。

また、予ひずみを負荷することにより試料内部に蓄えられた弾性ひずみエネルギーが開放され、逆変態開始・終了温度が上昇することが報告されている。本報では予ひずみ負荷後の変態温度を $A_{sf} = A_s + \Delta A_{sf}$, $A_{ff} = A_f + \Delta A_{ff}$ として変態温度の変化も考慮した。ここで、 $\Delta A_{sf}, \Delta A_{ff}$ はともに予ひずみの関数とする。

また、昇温時の逆変態過程では材料内部に母相とマルテンサイト相が混在している。この時の試料全体のみかけの弾性定数 E_L は直列モデルとして考えると、マルテンサイト相分率 ξ 、母相の弾性定数 E_A 、マルテンサイト相の弾性定数 E_M を用いて次式で表すことができる。

$$E_L = \frac{E_A E_M}{E_M + \xi(E_A - E_M)} \quad (7)$$

式(1')を逆変態開始条件($t = t_s$)から終了条件($t = t_f$)まで積分することによって、非拘束昇温過程での応力ひずみ関係は式(8)で表すことができる。またその時のひずみ-マルテンサイト相分率関係は、式(8)をひずみに関して整理することにより式(9)で表すことができる。

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \int_{t_s}^{t_f} \{f(\dot{\epsilon}) + h(\dot{\xi})\} dt \\ &= E_L \Delta\epsilon + X_f \Delta\xi_f = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Delta\epsilon = -\frac{X_f}{E_L} \Delta\xi_f \quad (9)$$

ここで X_f は変態ひずみに対応する材料定数であり、予ひずみの関数とする。

昇温時の逆変態過程の記述には Magee の変態カイネティックスを拡張した次式を用いる⁵⁾。

$$\xi_f = \exp[a_f(\theta - A_{sf})] \quad (10)$$

ここで、 a_f は材料定数であり、予ひずみの関数とする。

2.3 拘束昇温過程の応力-M 相分率

次に、マルテンサイト相状態で予ひずみを負荷した後除荷し、ひずみを拘束したまま昇温する場合を考える。

非拘束の場合と同様に予ひずみ負荷後の変態温度は予ひずみの負荷により上昇するので $A_{sc} = A_s + \Delta A_{sc}$, $A_{fc} = A_f + \Delta A_{fc}$ とする。ここでも ΔA_{sc} , ΔA_{fc} はともに予ひずみの関数とする。

拘束昇温過程の応力-ひずみ関係は式(1')をひずみ変化=0で逆変態開始条件($t=t_s$)から終了条件($t=t_f$)まで積分することにより以下の式(11)で表すことができる。ここで X_c は材料定数であり、予ひずみの関数とする。

$$\Delta\sigma = \int_{t_s}^{t_f} h(\dot{\xi}_c) dt = X_c \Delta\xi_c \quad (11)$$

逆変態過程の変態カイネティックスは式(12)で表すことができる。ここで a_f は材料定数であり、予ひずみの関数とする。

$$\xi_c = \exp[a_c(\theta - A_{sc})] \quad (12)$$

3. 数値計算例

2章での理論に基づき、Ti-50 at%Niの実験結果を用いて材料定数を定め、シミュレーションを行い、その妥当性を考察する。試験片はTi-50 at%Niとし、冷間伸線後1103 K-60 sの熱処理を施してある。DSCにより求めた試験前の変態温度をTable 1に示す。

3.1 試験方法

3.1.1 非拘束昇温試験

Fig. 2(a)に非拘束昇温試験における応力-ひずみ関係の模式図を示す。試験片を $M_f - 30$ K まで冷却した後、 $T_c = A_s - 20$ K において予ひずみ ϵ_{Pr} を負荷、除荷(O-A-B)した後、ひずみを拘束せずに昇温し(B-C), Fig. 2(b)に示す昇温時のひずみ-温度関係から回復ひずみ量 $\Delta\epsilon_R$ および予ひずみ負荷後の変態温度 A_{sf} , A_{ff} を求めた。

また、非拘束昇温試験における残留マルテンサイト相分率は $A_f + 20$ K まで昇温した後に再び負荷し(C-D), その時の応力-ひずみ線図の傾きからみかけの弾性定数 E_L を求め、以下の式(13)により計算した^{8,9)}。

$$\xi = \frac{E_M(E_A - E_L)}{E_L(E_A - E_M)} \quad (13)$$

3.1.2 拘束昇温試験

拘束昇温試験における応力-ひずみ関係の概略図をFig. 3(a)に示す。試験片を $M_f - 30$ K まで冷却した後、 $T_c = A_s - 20$ K の一定温度で予ひずみ ϵ_{Pr} を負荷(O-A)した後、除荷し(A-B), ひずみを拘束したまま昇温(B-C)した。Fig. 3(b)

(a) Schematic drawing of the stress-strain curve.

(b) Strain-temperature curve.

Fig. 2 Schematic drawing of stress free test. (a) Schematic drawing of the stress-strain curve. (b) Strain-temperature curve.

(a) Schematic drawing of the stress-strain curve.

(b) Stress-temperature curve

Fig. 3 Schematic drawing of constrained strain test. (a) Schematic drawing of the stress-strain curve. (b) Stress-temperature curve.

Table 1 Transformation temperatures before test.

Transformation temperatures (K)			
M_f	M_s	A_s	A_f
314.5	329.5	343.1	362.3

に示す昇温時の応力-温度関係から予ひずみ負荷後の変態温度 A_{sc} および A_{fc} を求めた。

また、残留マルテンサイト相分率測定試験は O-A-B-C の後に昇温したまま荷重を除荷し(C-D)、除荷時の見かけの弾性係数 E_L を求め、式(13)によりそれぞれの予ひずみにおける残留 M 相分率 ξ を求めた。

3.2 応力-ひずみ関係

応力-ひずみ関係における材料定数はマルテンサイト相の引張試験より求めた。Table 2 にそれぞれの材料定数を示す。

Table 2 の定数を用いて式(2)~(5)によりマルテンサイト相における負荷過程の応力-ひずみ関係を記述し、Fig. 4 に実験結果とともに示す。また、予ひずみ $\varepsilon_{Pr}=3, 6, 9, 12, 15\%$ まで負荷した後に除荷した際の応力-ひずみ関係も同様に実験結果とともに示す。

図より、計算結果はそれぞれの領域において、負荷過程、除荷過程ともに Ti-50 at%Ni 形状記憶合金の変形挙動をよく表せていることがわかる。

また、除荷後の残留ひずみ ε_P は式(6)から求めることができる。計算結果および実験結果と予ひずみの関係を Fig. 5 に示す。予ひずみの増加に伴う残留ひずみの増加もよく表せていることがわかる。

3.3 非拘束昇温過程

負荷後の変態温度の変化量 ΔA_{sf} , ΔA_{ff} を実験より求め、Fig. 6 に示す。逆変態開始・終了温度ともに予ひずみの増加に伴い増加していることがわかる。ここで、変態温度の変化量も予ひずみの関数として以下の式(14), (15)により近似し、図中に破線で示す。ここで式(14), (15)は、 $\varepsilon_{Pr}=\varepsilon_1$ のとき $\Delta A_{sf}=6.3$ K, $\Delta A_{ff}=5.0$ K として求めた。

$$\Delta A_{sf}=12.6 \ln(\varepsilon_{Pr})+70.3 \quad (14)$$

Table 2 Material constants of Ti-50 at%Ni alloy.

E_M (GPa)	S (GPa)	S' (GPa)	F (MPa)	n	ε_1	ε_2	ε_3
21.4	-20.6	-14.3	33.2	-0.475	0.0058	0.0697	0.11

Fig. 4 Stress-strain curve of Ti-50 at%Ni alloy.

$$\Delta A_{ff}=8.73 \ln(\varepsilon_{Pr})+49.9 \quad (15)$$

非拘束昇温過程での係数 X_f は式(8)より以下の式(16)で求めた。この時、温度、マルテンサイト相分率はそれぞれ $\theta=A_{ff}$, $\xi=\xi_f$ であり、実験より求めた値を用いた。

Fig. 7 に式(16)から求めた係数 X_f と予ひずみの関係を示す。ここで、係数 X_f は予ひずみの関数として近似した。 $\varepsilon_{Pr}=\varepsilon_1$ のとき $X_f=0$ として求めた近似式を式(17)に示す。

$$X_f = - \frac{\Delta \varepsilon_R}{\left\{ \frac{\xi_f(A_{ff})}{E_L} - \frac{\xi_f(A_{sf})}{E_M} \right\}} \quad (16)$$

$$X_f = -6.92 \times 10^3 \varepsilon_{Pr}^2 + 2.04 \times 10^3 \varepsilon_{Pr} - 14.2 \quad (17)$$

式(10)における係数 a_f も同様に逆変態終了時の条件 $\theta=A_f$, $\xi=\xi_f$ を代入することにより以下の式(18)により求められる。

$$a_f = \frac{\ln \xi_f}{A_{ff} - A_{sf}} \quad (18)$$

それぞれの予ひずみにおける係数 a_f を Fig. 8 に示す。図より係数 a_f も予ひずみの関数として以下の式(19)のように近似した。ここで式(19)は、 $\varepsilon_{Pr}=\varepsilon_1$ のとき $A_{ff}=367.3$ K, $A_{sf}=349.4$ K, $\xi_f=10^{-4}$ として求めた。

Fig. 5 Relationship between the residual strain ε_P after unloading and the pre-strain ε_{Pr} .

Fig. 6 Variation of the increase of transformation temperatures ΔA_{sf} , ΔA_{ff} with pre-strain ε_{Pr} .

$$a_f = -27.2\varepsilon_{Pr}^2 + 3.99\varepsilon_{Pr} - 0.529 \quad (19)$$

また、昇温過程でのひずみ-温度関係は式(9)に逆変態開始から温度 θ までの条件を代入することにより以下の式(20)で表すことができる。

$$\varepsilon = \varepsilon_P + X_f \left\{ \frac{\xi_f(\theta)}{E_L} - \frac{\xi_f(A_{sf})}{E_M} \right\} \quad (20)$$

Fig. 9 に一例として予ひずみ $\varepsilon_{Pr} = 6, 12\%$ におけるひずみ-温度関係の実験結果と計算結果を示す。比較的大きな予ひずみにおいても、昇温に伴う形状回復挙動をよく表していることがわかる。また、残留 M 相分率を考慮することにより A_{ff} 以上まで昇温した後の残留ひずみもよく表せている。

式(9)から求めた回復ひずみ量を Fig. 5 に示す除荷後の見かけの残留ひずみ ε_P から引くことにより、昇温後の残留ひずみ ε_{Re} は以下の式(21)で表すことができる。計算結果と実験結果を Fig. 10 に示す。

$$\varepsilon_{Re} = \varepsilon_P + X_f \left\{ \frac{\xi_f(A_{ff})}{E_L} - \frac{\xi_f(A_{sf})}{E_M} \right\} \quad (21)$$

3.4 拘束昇温過程

予ひずみを負荷、除荷した後にひずみを拘束して昇温した場合を考える。ひずみを拘束した場合も非拘束の場合と同様

に予ひずみ負荷後の変態温度の変化量 ΔA_{sc} , ΔA_{fc} を実験より求め、Fig. 11 にそれぞれ予ひずみの関数として近似した破線とともに示す。 $\varepsilon_{Pr} = \varepsilon_1$ のとき $\Delta A_{sc} = 5.2$ K, $\Delta A_{fc} = 9.7$ K として求めた近似式を式(22), (23)に示す。

Fig. 9 Variation of strain with temperature.

Fig. 7 Relationship between X_f and pre-strain ε_{Pr} .

Fig. 10 Relationship between ε_{Re} and pre-strain ε_{Pr} .

Fig. 8 Relationship between a_f and pre-strain ε_{Pr} .

Fig. 11 Variation of the increase of transformation temperatures ΔA_{sf} , ΔA_{ff} with pre-strain ε_{Pr} .

Fig. 12 Relationship between X_c and pre-strain ε_{Pr} . Fig. 13 Relationship between a_c and pre-strain ε_{Pr} .

$$\Delta A_{sc} = 14.6 \ln(\varepsilon_{Pr}) + 80.1 \quad (22)$$

$$\Delta A_{fc} = 20.0 \ln(\varepsilon_{Pr}) + 114 \quad (23)$$

拘束昇温過程の応力-温度関係は式(11)を予ひずみ負荷後の逆変態開始温度 A_{sc} から温度 θ まで積分することにより以下の式(24)により表すことができる。ここで、係数 X_c および係数 a_c は実験より求めた逆変態終了時の条件 $\theta = A_{fc}$, $\xi = \xi_c$ を与えることにより以下の式(25), (26)で表すことができる。

$$\sigma = X_c \{ \xi_c(\theta) - \xi_c(A_{sc}) \} \quad (24)$$

$$X_c = \frac{\sigma_R}{\xi_c(A_{fc}) - \xi_c(A_{sc})} \quad (25)$$

$$a_c = \frac{\ln \xi_c}{A_{fc} - A_{sc}} \quad (26)$$

式(23), (24)から求めた係数 X_c および係数 a_c と予ひずみの関係を Fig. 12, 13 にそれぞれ示す。図中の破線は近似曲線であり、近似式を式(27), (28)にそれぞれ示す。ここで、それぞれの近似式は、 $\varepsilon_{Pr} = \varepsilon_1$ のとき $X_c = 0$, $A_{fc} = 372.0$ K, $A_{sc} = 348.3$ K, $\xi_c = 0.03$ として求めた。

$$X_c = -2.31 \times 10^5 \varepsilon_{Pr}^3 + 9.19 \times 10^4 \varepsilon_{Pr}^2 - 1.22 \times 10^4 \varepsilon_{Pr} + 52.7 \quad (27)$$

Fig. 14 Variation of recovery stress σ_R with pre-strain ε_{Pr} .

$$a_c = 3.07 \times 10^{-2} \ln(\varepsilon_{Pr}) + 3.54 \times 10^{-2} \quad (28)$$

また、逆変態終了温度まで加熱したときの回復応力 σ_R は式(24)に式(23)から求めた A_{fc} を代入することにより求めることができる。Fig. 14 には計算により求めた回復応力と予ひずみの関係を実験結果とともに示す。回復応力は、予ひずみに対して極大値を持つ変化を示し、計算結果はその変化をよく表していると言える。

4. 結 言

本報では単軸引張に対する形状記憶合金の応力-ひずみ関係を記述する構成方程式に残留マルテンサイト相分率を導入することによって予ひずみ負荷時に生じる塑性変形も考慮した構成方程式を提案した。

Ti-50 at%Ni 合金の実験結果との比較において、塑性変形領域においても回復挙動をよく表せることが確認された。また、予ひずみと回復ひずみおよび回復応力の関係もよく表せていることがわかる。

文 献

- 1) H. Funakubo: *Shape Memory Alloy*, (1984, Sangyotosho).
- 2) S. Miyazaki, T. Sakuma and T. Shibuya: *Properties and Application Development of Shape Memory Alloy*, (CMC, Japan 2001).
- 3) K. Tanaka: Jour. Jpn. Soc. Mech. Eng. **102**(1999) 72-75.
- 4) M. Tokuda, M. Ye, B. Bundara and P. Sitter: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. **65**(1999) 491-497.
- 5) Z. Gang and T. Inoue: J. Soc. Mat. Sci., Japan **32**(1982) 991-996.
- 6) K. Tanaka and Y. Sato: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. **53**(1987) 1368-1373.
- 7) H. Tobushi, K. Tanaka, K. Kimura, T. Hori and T. Sawada: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. **57**(1991) 2753-2759.
- 8) T. Sakuma, M. Hosogi, N. Okabe, U. Iwata and K. Okita: Mater. Trans. **43**(2002) 815-821.
- 9) T. Sakuma, M. Hosogi, N. Okabe, U. Iwata and K. Okita: Mater. Trans. **43**(2002) 828-833.
- 10) H. G. Yong and C. M. Wayman: Acta Met. **22**(1974) 887-896.
- 11) G. B. Olson and M. Cohen: Scripta Met. **9**(1975) 1247-1254.
- 12) R. J. Salzbrenner and M. Cohen: Acta Met. **27**(1979) 739-748.
- 13) M. Piao, K. Otsuka, S. Miyazaki and H. Horikawa: Mater. Trans. JIM **34**(1993) 919-929.