形状記憶合金の構成式について：微視的変形機構を 考慮した連続体力学的考察[†]

田 中 喜 久 昭* F. D. Fischer**

Constitutive Equation for Shape Memory Alloys: A Micromechanical Study

by

Kikuaki TANAKA* and F. D. FISCHER**

A constitutive equation for shape memory alloys, which governs the thermomechanical as well as the transformation processes of the materials, was presented in the process of stress-induced martensitic transformation. A theoretical chain connecting the deformation of microstructures and the macroscopic behavior of alloys was well established by introducing two different microstructural levels of alloys; the microregion and the mesodomain. All material parameters in the constitutive equation are shown to be fully determined from the microscopic material data.

Key words: Shape memory alloy, Microstructure, Thermomechanics, Constitutive equation

1 結 言

熱的負荷および力学的負荷のもとで形状記憶合金が示す複雑な挙動は、

- ・母相からマルテンサイト相 (M 相) への応力誘起変態およびその逆変態.
- ・双晶境界の可逆的移动による兄弟晶の再配列.
- ・ある M 相から別の結晶構造を持つ M 相への可逆の変態.

という金属組織学的素過程が単独あるいは複合して作動することによって発生することが明らかにされている.^{1), 2)}

したがって、所定の性能を持つ形状記憶素子を開発・設計するためには、まず一般的熱・荷重負荷のもとでのマルテンサイト変態 (M 変態) の進行状態を把握し、つぎにそれに起因する合金の巨視的応答を記述する構成式を与えることが必須である。この問題は、金属組織学 (変態論) - 熱力学 - 力学分野にまたがる連成問題として連続体力学的観点から追求することが可能であり、理論的観点からは焼入れなどの熱処理過程の解析³⁾と同質の議論である。田中ら⁴⁾が行った研究はこの流れに沿うものであり、応力誘起 M 変態に起因する形状記憶合金の挙動に関する現象論的考察を行い、構成式系を整備した。応力-ひずみ-温度関係、熱・荷重負荷下で発生する内部応力 (回復力) などに関する理論的予測結果は、Ti-Ni 合金に対して行った実験

結果をよく説明している。

ところがこの定式化は巨視的・現象論的な考察に基づくものであり、変態に伴う微視的メカニズムを陽な形で考慮してはいなかったし、多軸応力下での変態カイネティックスに関しても金属組織学的に十分な議論を加えたものとは言えなかった。そこで本論文では、応力誘起 M 変態に伴う微視的変形メカニズムを考慮して多結晶形状記憶合金の挙動に関する構成式系を誘導する。微視的変形機構と巨視的材料挙動を結び理論的過程を説明し、すでに提出した連続体力学的構成式中の材料定数を微視的物性情報から推定できることを示すのが目的である。

2 形状記憶合金の連続体力学 (現象論)

本論に入る前に、形状記憶合金の熱・力学的挙動に関する田中らの現象論について簡単に触れておこう。形状記憶合金は、内部変数を持つ非弾性体とみなされる (工学的応用の点からは、内部変数を持つ弾性体と考えても問題はない)。むしろ M 変態による生成相の体積分率 ξ を内部変数にとる。構成式系は次式で与えられる。

$$\dot{\Sigma} = D : \dot{E} + \bar{\theta} \dot{T} + \bar{Q} \dot{\xi},$$

$$\xi = \mathcal{E}(\Sigma, T) \quad (1)$$

ここで Σ , E はそれぞれ応力テンソルとひずみテンソルであり、文字の上のドットは物質微分を表す。また式中の弾性定数テンソル D , 熱弾性テンソル $\bar{\theta}$ お

[†] 原稿受理 平成元年 8 月 7 日 Received Aug. 7, 1989

* 正 会 員 東京都立科学技術大学 日野市旭が丘, Tokyo Metropolitan Institute of Technology, Asahigaoka, Hino

** Institut für Mechanik, Montanuniversität Leoben, Leoben/Austria

よび変態膨張テンソル $\bar{Q}$ は材料定数であり, 一般には (E, T, ξ) の関数と見なされる. 変態カイネティックス (1)₂ は変態の進行を規定する式であり, M 変態と逆変態ではその関数形が異なる.

3 形状記憶合金の微視構造およびその変形挙動

M 変態は結晶粒中の核を起点として進展するが, このとき母相と M 相の界面 (晶癖面) は合金によって定まった特定の方位を持つ. Fig. 1 の右側の図はこの状況を示したものであり, x_1x_2 平面が晶癖面である. 合金中にとられた立方体の領域は M 変態に伴って変形し, 平行 6 面体となる. 単結晶中には, 結晶学的には同じであっても晶癖面が異なる, いわゆるバリエーション (兄弟晶) が存在する.

このような金属組織学的様相を, ここでは次のようにモデル化する. 合金を構成する最小構造単位を microregion とよぶことにし, 1 つの晶癖面が支配する領域として定義する (Fig. 1 参照). したがって, microregion は晶癖面あるいはこれに対応する兄弟晶と同義語である. microregion は必ずしも図中に示したような立方体とは限らないし, 大きさも統計的に分布していると考えた方が現実的であるが, ここでは図に示した状況を考え, 合金中の microregion の大きさはほぼ同一であるとする. microregion は, 晶癖面の法線方向に第 3 軸を持つような局所座標系 ($o-x_1x_2x_3$) と試料に固定された試料座標系 ($O-X_1X_2X_3$) との間で定義されるオイラー角 ω によって特定できる.

M 変態することによってそれぞれの microregion が図のように変形したとき, 現実には空間的なすき間やオーバーラップが許されないで, 結果として microregion 内部に微視的な応力, ひずみが発生する. これと巨視的応力, ひずみを関係づけるために, microregion より微視構造レベルの高い領域として mesodomain を導入する. これは, その内部に十分多数の

単結晶を含むが, それでも巨視的に見れば (すなわち試料の大きさに比べれば) 十分に小さい領域として定義される. 単結晶中には最大 24 個の兄弟晶が含まれることが知られているが, 一方 mesodomain には十分多数の単結晶が含まれているのであるから, mesodomain にはほぼ無限大といってもよい数の microregion があることになる. その結果, 次の重要な結論が得られる. mesodomain 内で, ω の値はその定義域を十分連続的にカバーする. つまり ω を連続変数と見なしてもよい.

関連して次の点を指摘しておくことは後の議論のために重要である. microregion 内で定義されるある微視的物理量を mesodomain 内で平均してその巨視的量を求めるためには, その微視的量を mesodomain 内で体積平均すればよいのであるが, いまの状況では ω に関して平均 (これを集団平均という) して求めることが許される.

熱・力学的負荷がある臨界値に達すると M 変態が始まるが, 変態界面の進行速度は非常に速く, microregion の変態は, 実際上開始と同時に完了すると考えてもよい.⁵⁾ つまり microregion という微視構造レベルでは, 変態した状態か未変態の状態かのどちらかしもあり得ず, 中間の状態は存在しない. ところが mesodomain においてはすべての microregion の状態の平均が観測されるので, はじめて中間状態が現れる. このようにして得られる物理量は空間的にも時間的にも連続であり, 通常の連続体力学で考察する場 (field) に他ならない.

microregion が変態すると, 周囲からの拘束がなければ, 局所座標系で評価して

$$\tilde{\epsilon}^* = (\mathbf{m} \otimes \mathbf{n} + \mathbf{n} \otimes \mathbf{m}) / 2 \quad (2)$$

だけのひずみが発生する. ここで $\otimes$ はテンソル積である. また Fig. 1 に示したように $\mathbf{n}$ は晶癖面の法線ベクトル, $\mathbf{m}$ はせん断変形ベクトルである. せん断変形方向が x_1 軸となるように局所座標系を選ぶと,

Fig. 1. Microstructures in shape memory alloys.

式(1)は

$$\tilde{\epsilon}^* = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \tilde{\gamma}/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ \tilde{\gamma}/2 & 0 & \tilde{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (3)$$

となる。ただし、 $\tilde{\epsilon}$ および $\tilde{\gamma}$ はそれぞれ晶癖面に垂直方向のひずみ（変態に起因する膨張を表す）およびせん断ひずみである。これらの量は、合金によって定まった材料定数であることに注意しよう。

M 変態の熱力学によれば、変態駆動力

$$\Delta G(\tilde{\sigma}, T) = \Delta G^c(\tilde{\sigma}, T) - U(\tilde{\sigma}) \quad (4)$$

がある臨界値に達すると、母相中に M 相が発生する。⁷⁾ ここで、 $\tilde{\sigma} = \|\tilde{\sigma}_{ij}\|$ は microregion に発生する局所応力テンソルであり、 T は温度を表す。 ΔG^c は化学的駆動力とよばれ、母相と M 相の単位体積当りの自由エネルギー差である。機械的駆動力 U は変態の進行に対する応力の効果を表し、次式で与えられる。

$$U(\tilde{\sigma}) = \tilde{\sigma} : \tilde{\epsilon}^* = \tilde{\sigma} \tilde{\epsilon} + \tilde{\tau} \tilde{\gamma} \quad (5)$$

ただし $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_{33}$, $\tilde{\tau} = \tilde{\sigma}_{13} = \tilde{\sigma}_{31}$ とした。

ここで、局所座標系から試料座標系への変換行列 $Q(\omega)$ を使って定義される応力テンソル

$$\sigma = Q \cdot \tilde{\sigma} \cdot Q^T \quad (6)$$

を導入する。 σ は試料座標系で評価される局所応力テンソルである。式(6)によれば、応力 $\tilde{\sigma}$, $\tilde{\tau}$ は

$$\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}(\sigma, \omega), \quad \tilde{\tau} = \tilde{\tau}(\sigma, \omega) \quad (7)$$

と表現できるので、変態駆動力は

$$\Delta G = \Delta G(\tilde{\sigma}, \tilde{\tau}, T) = \Delta G(\sigma, T, \omega) \quad (8)$$

となる。

microregion では変態が始まっていないか、完了したかのどちらかの状態しか有り得ないことはすでに述べた。したがって、 G_0 を臨界駆動力とすれば、変態の進行を測る微視的分率 $\tilde{\xi}$ を

$$\tilde{\xi} = \begin{cases} 1; & \Delta G = G_0 \\ 0; & \Delta G > G_0 \end{cases} \quad (9)$$

で定義できる。式(9)は微視的構造レベルにおける変態カイネティクスとなっていることを指摘しておく。Fig. 1 では、影をつけたものが変態を完了した microregion である。したがって、図中の直線に沿う微視的分率の分布は図の上に示したようになる。式(9)は次のような物理的意味を持っている。ある局所的負荷 (σ, T) に対して、ある値 ω を持つ microregion で $\Delta G^c - U$ が臨界値 G_0 に達すると、対応する晶癖面で M 変態が生じる。この microregion ではその瞬間に $\tilde{\xi} = 1$ となる。 $\Delta G^c - U > G_0$ が成り立っているような、まだ変態していない microregion では $\tilde{\xi} = 0$ である。言い替えると、局所的負荷 (σ, T) が一定のとき、微視的分率は ω の関数と考えることができる。

4 Microregion の構成式

合金の挙動が弾性範囲内に限られるならば（形状記憶合金はほとんどこの状況で使用される）、変態した microregion の構成式は局所座標系で評価すると次式となる。⁸⁾

$$\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}^* - \tilde{\epsilon}_T = \tilde{l} : \tilde{\sigma} \quad (10)$$

ただし、 $\tilde{\epsilon}$ は microregion に発生する局所ひずみテンソルであり、

$$\tilde{\epsilon}_T = \tilde{\alpha} T \quad (11)$$

は熱膨張ひずみテンソルである。 $\tilde{l}$ はコンプライアンステンソルを表す。式(10)を試料座標系に変換すると

$$\epsilon - \epsilon^* - \epsilon_T = l : \sigma \quad (12)$$

が得られる。ただし

$$\epsilon = Q \cdot \tilde{\epsilon}, \quad Q^T, \quad \epsilon^* = Q \cdot \tilde{\epsilon}^* \cdot Q^T, \\ \epsilon_T = (Q \cdot \alpha \cdot Q^T) T \quad (13)$$

である。また試料座標系に関するコンプライアンステンソル l は次の成分表示式で与えられる。

$$l_{ijkl} = Q_{pi} Q_{qj} Q_{rk} Q_{sl} \tilde{l}_{pqrs} \quad (14)$$

5 平均操作と巨視的構成式

microregion で定義された物理量 f に関して、mesodomain 内で行う平均を次式で定義する。

$$\langle f \rangle = \frac{\int g(\omega) f(\omega) d\omega}{\int g(\omega) d\omega} \quad (15)$$

変態開始前後で f が f_A , f_M という値を持つ場合には、式(15)は

$$\langle f \rangle = \frac{\int g(\omega) [f_A(1 - \tilde{\xi}) + f_M \tilde{\xi}] d\omega}{\int g(\omega) d\omega} \quad (15a)$$

となる。式中で $g(\omega)$ は単結晶の結晶軸に関する方位分布関数であり、合金中に集合組織のない場合には $g(\omega) = 1$ ととる。式(9)で明らかなように微視的分率はオイラー角の関数であるから、オイラー角 ω に関する積分 $\int \dots d\omega$ は実行可能である。mesodomain 内で一定の平均値 $\langle f \rangle$ は、局所的負荷 (σ, T) の関数であることを指摘しておく。

微視的分率 $\tilde{\xi}$ に関して、式(15)の平均操作を行うと次式となる。

$$\xi = \langle \tilde{\xi} \rangle = \frac{\int g(\omega) \tilde{\xi} d\omega}{\int g(\omega) d\omega} \quad (16)$$

上式で定義される巨視的分率 ξ は、mesodomain における変態の進行を測るパラメータであり、定義から明らかなように $0 \leq \xi \leq 1$ である。Fig. 1 は、mesodomain 内で巨視的分率 ξ が得られることを模式的に示している。mesodomain と試料 (specimen) との関連からわかるように、このようにして得られた分率 ξ は試料内で連続的に分布し、さらにその分布は巨視的負荷に対応して変化する。すでに明らかなように、これが連続体力学的考察で内部変数として採用された分率である。また本論文で導入した mesodomain は、⁹⁾ 田中らが議論した検査領域に相当することも指摘して

おく。

式(12)の平均をとると

$$E - E_c - E_r = L : \Sigma \quad (17)$$

が得られる。ただし

$$E \equiv \langle \epsilon \rangle, \quad E_c \equiv \langle \epsilon^* \rangle,$$

$$E_r \equiv \langle \epsilon_r \rangle = \langle Q \cdot \tilde{\alpha} \cdot Q^T \rangle T \quad (18)$$

は、それぞれ変位-ひずみ関係によって巨視的変位に関係づけられるひずみテンソル、変態ひずみテンソル、熱膨張テンソルであり、いずれも巨視的量である。式(18)₂は具体的には

$$E_c = \frac{\int g(\omega) (Q \cdot \tilde{\epsilon}^* \cdot Q^T) \xi d\omega}{\int g(\omega) d\omega} \quad (19)$$

となる。 E_c が局所的負荷 (σ, T) の関数であることは特に注意を要する。mesodomainの全域が変態を完了するとき、すべての ω に対して $\xi=1$ となり、 E_c は最大値

$$E_c^* \equiv \frac{\int g(\omega) (Q \cdot \tilde{\epsilon}^* \cdot Q^T) d\omega}{\int g(\omega) d\omega} \quad (20)$$

をとる。これが、マイクロメカニックスの分野で変態ひずみあるいはアイゲンひずみテンソルとよばれている量である。⁸⁾

巨視的ひずみテンソル E に対応する巨視的応力テンソル Σ は次式で与えられる。

$$\Sigma \equiv \langle \sigma \rangle = \sigma \quad (21)$$

式(21)₂は一般的には成立しないが、ここではこの仮定のもとに考察を進める。巨視的コンプライアンステンソル L は微視的量と

$$L : \Sigma = \langle l : \sigma \rangle \quad (22)$$

によって関係づけられる。 $\Sigma \propto \sigma$ という一般の場合に式(22)で定義される巨視的定数 L を求める研究には多くの試みがある。¹⁰⁾ここでは式(21)を仮定しているので、簡単に

$$L = \langle D \rangle \quad (23)$$

となる。

6 速度型構成式

局所的負荷が (σ, T) から $(\sigma + d\sigma, T + dT)$ に微小増分すると、式(9)にしたがってmesodomain内でいくつかのmicroregionがM変態する。この増分過程での巨視的分率の変化 $d\xi$ は

$$d\xi \equiv \xi(\sigma + d\sigma, T + dT) - \xi(\sigma, T) \quad (24)$$

によって計算できる。ただし引数 (σ, T) は局所的負荷 (σ, T) に対して量を評価することを意味している。

同じ増分過程における E_c の増分 dE_c も同様に

$$dE_c \equiv E_c(\sigma + d\sigma, T + dT) - E_c(\sigma, T) \quad (25)$$

によって計算できるが、これに対して

$$dE_c = Q d\xi \quad (26)$$

によって定義される材料定数テンソル Q を導入する。定義から明らかなように Q は局所的負荷 (σ, T) の関数であるが、全過程に対して一定の材料定数テンソル Q^* を仮定する場合には、

$$Q^* \equiv E_c^* \quad (27)$$

ととることができる。

熱膨張ひずみテンソルの増分も

$$dE_r \equiv E_r(\sigma + d\sigma, T + dT) - E_r(\sigma, T) \quad (28)$$

で与えられるが、巨視的熱弾性テンソル θ を導入して

$$dE_r = \theta dT, \quad \theta \equiv \langle Q \cdot \tilde{\alpha} \cdot Q^T \rangle (\sigma, T) \quad (29)$$

とするのが自然である。

以上の結果から、増分過程で L が一定であると仮定すれば、mesodomainの熱・力学的挙動を支配する速度型構成式

$$dE - Q d\xi - \theta dT = L : d\Sigma \quad (30)$$

が得られる。すでに明らかなように、材料定数テンソル L, Q, θ はすべて合金の微視的物性情報から評価可能である。式(30)に左側から弾性定数テンソル $D = L^{-1}$ をかけることによって導かれる

$$d\Sigma = D : dE - (D : Q) d\xi - (D : \theta) dT \quad (31)$$

は、現象論的帰結(1)₁に他ならない。

7 巨視的分率に関するカイネティックス

式(4)、(9)、(16)および(21)より、巨視的分率 ξ が巨視的負荷 (Σ, T) に依存していることがわかる。Magee¹¹⁾の考察にしたがって、 ξ と (Σ, T) の関係すなわち変態カイネティックスを誘導する。

巨視的負荷の増分 $(d\Sigma, dT)$ に対応して局所的負荷の増分 $(d\sigma, dT)$ が生じる。このとき母相の単位体積中で新しくM相に変態するmicroregionの数が、 $k > 0$ を比例定数として

$$dN = -k \langle d\Delta G \rangle, \quad d\Delta G < 0 \quad (32)$$

で与えられると仮定する。^{11), 12)}巨視的分率の増分 $d\xi$ は

$$\begin{aligned} d\xi &= [\bar{V} V (1 - \xi) dN] / V \\ &= \bar{V} (1 - \xi) dN \\ &= -k \bar{V} (1 - \xi) \langle d\Delta G \rangle \end{aligned} \quad (33)$$

となる。ただし $\bar{V}, V$ はそれぞれmicroregionとmesodomainの平均体積である。式(8)、(21)より

$$\begin{aligned} \langle d\Delta G \rangle &= \langle \partial \Delta G / \partial \sigma \rangle : d\Sigma \\ &\quad + \langle \partial \Delta G / \partial T \rangle dT \end{aligned} \quad (34)$$

であるから、これを式(33)に代入すると ξ に関する支配方程式

$$\begin{aligned} d\xi / (1 - \xi) &= -k \bar{V} \langle \partial \Delta G / \partial \sigma \rangle : d\Sigma \\ &\quad - k \bar{V} \langle \partial \Delta G / \partial T \rangle dT \end{aligned} \quad (35)$$

が得られる。

式(35)は、解が

$$\xi = \Xi(\Sigma, T) \quad (36)$$

という形であることを示している。すなわち、meso-domain 中では温度だけでなく応力によっても M 変態が誘起される。また変態の進行程度は巨視的負荷の現在値で決定されることを式(36)は明らかにしているが、これは M 変態が非拡散型変態であることの数学的表現である。

Magee¹¹⁾が仮定したように

$$\begin{aligned} a &= -k \bar{V} \langle \partial \Delta G / \partial T \rangle, \\ b &= k \bar{V} \langle \partial \Delta G / \partial \sigma \rangle \end{aligned} \quad (37)$$

が過程中一定であるとする、式(35)は解けて

$$\xi = 1 - \exp[a(M_s - T) + b : \Sigma] \quad (38)$$

となる。多軸応力のもとでの M 変態のカイネティックスである式(38)は、井上¹³⁾、田中⁴⁾らが連続体力学の立場から誘導したものである。

8 結 言

応力誘起マルテンサイト変態に伴う微視的変形を考慮して、多結晶形状記憶合金の巨視的挙動を記述するための構成式を誘導した。

微視的変形とその結果生じる合金の巨視的挙動との間を結ぶ理論的過程を、microregion と mesodomain という微視構造概念を導入することによって説明し、連続体力学的考察の結果得られた構成式中の材料定数が微視的物性情報から推定可能であることを示した。

本研究の一部は、著者の一人 (Fischer) が日本学

術振興会の招請教授として東京都立科学技術大学航空宇宙システム工学科に滞在中になされた。記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 舟久保照康編, “形状記憶合金” (1984) 産業図書
- 2) 梶原節夫, 材料科学, **25**, 84 (1988).
- 3) 井上達雄, 日本機械学会論文集, A-50, 285 (1984).
- 4) K. Tanaka, Res Mech., **18**, 251 (1986); K. Tanaka, et al., Int. J. Plasticity, **2**, 59 (1986); 田中喜久昭, 戸伏壽昭, 岩永弘之, 材料, **37**, 276 (1988).
- 5) 西山善次, “マルテンサイト変態—基本編—” (1971) 丸善
- 6) M. Berveiller, et al., Proc. 8th RISO Int. Symp., 465 (1987).
- 7) J. R. Patel and M. Cohen, Acta Metall., **1**, 531 (1953).
- 8) 村外志夫, 森 勉, “マイクロメカニックス” (1978) 培風館
- 9) 田中喜久昭, 佐藤善雄, 日本機械学会論文集, A-53, 1368 (1986).
- 10) たとえば, 大南正瑛 (編著), “マイクロメカニックス入門” (1980) オーム社
- 11) C. L. Magee, “Phase Transformation” (1968) ASM, N. Y.
- 12) H. Onodera, et al., Proc. 1st JIM Int. Symp. Martensite, 327 (1976).
- 13) 井上達雄, 王 志剛, 材料, **32**, 991 (1983).