形状記憶合金の力学的挙動に関する現象論*

田 中 喜久昭*¹, 佐 藤 善 雄*²Phenomenological Description of the Mechanical Behavior
of Shape Memory Alloys

Kikuaki TANAKA and Yoshio SATO

The uniaxial mechanical behavior of shape memory alloys is studied from the phenomenological point of view in the process of stress-induced martensitic transformation or of its reverse transformation. The phenomenological interpretation of the fraction of phase, which is identified as the internal state variable in the theory, is first discussed. The mechanical constitutive equation and the transformation kinetics are then proposed. They are shown to describe well such behaviors as the transformation pseudoelasticity, the partial transformation pseudoelasticity and the shape memory effect. The theory can also explain the strain recovery and the increase of the recoverable force during the heating process. The applicability of the theory is acknowledged by the numerical examples.

Key Words: Shape Memory Alloy, Stress-Induced Martensitic Transformation, Pseudoelasticity, Kinetics, Phenomenological Theory

1. 緒 言

熱弾性マルテンサイト変態およびその逆変態に起因する形状記憶効果あるいは擬弾性については、主として金属学の側から多くの研究がなされ、形状記憶効果の微視的メカニズムが解明されている。さらに形状記憶合金の開発、その機械的特性(静的変形、くり返し変形、疲労、破壊特性など)に関する研究が精力的に行われており、形状記憶効果の工学的応用も多岐にわたっている。また、とくに Ti-Ni 合金の生体適合性が良好であることを利用した医学分野での応用もさかんである⁽¹⁾⁽²⁾。

さて形状記憶合金を実用する場合には、外荷重あるいは熱負荷を受けたときの変形あるいは内部に発生する応力などといった、熱・力学的 (thermomechanical) 挙動を調べなければならないが、これらは微視的・金属学的というよりも、むしろ巨視的・現象論的な問題であり、したがって連続体力学的な研究が必要となる。本研究は、応力誘起マルテンサイト変態に伴う形状記憶効果を金属組織学(相変態)と熱・力学

の連成現象としてとらえ、現象論的に記述しようとするものである。

2. 分 率

図 1 は、母相から生成相への変態過程にある金属材料の一部を模式的に示したものである。いま図 1 中の a, b, c という大きさの異なる検査面を考え、検査面内の生成相の面積分率 ξ を測定する。決定された ξ を検査面の中心位置の関数とし、図 1 中の細線に沿う分率の分布を図 1 の上部に示した。上のようにして決定した分率の空間分布は、時間の経過とともに、つまり変態の進行とともに変化するはずである。したがって、

図 1 生成相の(面積)分率の分布

* 昭和 62 年 3 月 14 日 関西支部第 62 期定時総会講演会において講演、原稿受付 昭和 61 年 5 月 22 日。

^{*1} 正員、大阪府立大学工学部 (〒591 堺市百舌鳥梅町 4-804)。

^{*2} 古河電気工業(株) (〒254 平塚市東八幡 5-1-9)。

物質中の各点での変態の進行程度を規定するパラメータとして分率 ξ を採用できる。ところで図1に示したように、分率は検査面の大きさに大きく依存している。極端な例として検査面を無限小にとると、分率の空間分布は零か1かのステップ状の関数となる。この状況を時間的な経過で解釈すると、ある物質点は変態を開始すると同時に完了してしまうということになり、相変態の進行過程をうまく記述することができない。このような不連続性は、巨視的現象に注目し、また相変態の過程における材料挙動を追及しようとする本研究の目的にそぐわないし、実際に分率を測定する手続きを考えても検査面は有限の大きさにとるべきである。しかし検査面があまりに大きすぎると、図1のcに対応する分率分布を見てもわかるように、必要な空間的、時間的分布を把握できない。その適当なサイズは、目的とする解析がどの程度の局所的、微視的精度を必要とするかによって決定されることになる。

さてこのようにして決定された分率は、連続体力学における内部状態変数⁽³⁾と考えることができる。3章では、この立場から形状記憶合金の単軸変形に関する現象論を展開する。

3. 理 論

3.1 構成関係 先と同様に、生成相の分率を ξ とする。このとき応力誘起マルテンサイト変態あるいはその逆変態過程にある材料の単軸挙動は次式で表現できる⁽³⁾。

$$\dot{K} = D\dot{E} + \Theta\dot{\theta} + \Omega\dot{\xi} \quad (1\cdot a)$$

$$\xi = \Xi(K, \theta) \quad (1\cdot b)$$

ここで、 K, E はそれぞれ応力、ひずみ、 θ は温度である。さらに D, Θ は弾性定数および熱弾性係数、また Ω は変態ひずみに対応する材料定数である。また文字の上のドットは時間微分を表す。

式(1・a)は増分形で表した力学構成式である。熱・力学過程を厳密に考察するためにはエントロピーに関する熱量構成式も考えるべきであるが、ここでは議論を簡単にするために考えない。また一般に形状記憶合金が作動素子として実用される場合には、ばね、板、素線などの形で用いられるので、ここで行うような単軸変形挙動の考察で十分であることが多いことを指摘しておく。

式(1・b)は変態の進行を規定する式であり、変態カイネティックスとよばれる。分率は引数の現在値によって決定されるが、これはマルテンサイト変態が無拡散型変態であること⁽⁴⁾に対応している。引数に K が含まれているのは、変態の進行に応力が寄与することを

考慮したためである。式(1・b)で

$$0 = \Xi(K, \theta) \quad (2\cdot a)$$

$$1 = \Xi(K, \theta) \quad (2\cdot b)$$

とおくと、これらは応力-温度平面における線を形成する。前者は変態の開始条件、後者は完了条件を与える。後に触れるように、応力が負荷されているときマルテンサイト変態開始温度は高温側にずれることが観察されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾が、式(2)はこのような実験事実を表現するものである。また無応力 $K=0$ のとき、式は温度に関する方程式となるが、これから求まる温度は、マルテンサイト変態に対しては

$$\theta = M_s, \theta = M_f,$$

逆変態に対しては

$$\theta = A_s, \theta = A_f$$

となっていなければならない。ここで M_s, M_f および A_s, A_f はそれぞれマルテンサイト変態開始、完了温度および逆変態開始、完了温度であり、金属学でよく使われる⁽⁴⁾。

3.2 変態カイネティックス 式(1・b)の変態カイネティックスの具体形として、Mageeのカイネティックスを拡張した次式を用いる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

$$\dot{\xi} = 1 - \exp[ma(M_s - \theta) + mbK] \quad (3\cdot a)$$

$$1 - \dot{\xi} = 1 - \exp[aa(\theta - A_s) + abK] \quad (3\cdot b)$$

ただし ξ はこれ以後常にマルテンサイトの分率を表すものとする。また以下式(8)まで、第1式はマルテンサイト変態の場合の関係を、第2式は逆変態の場合の関係を表す。物質定数 ma, mb, aa, ab は一般に温度、応力の関数である。式(3)は

$$K \geq mc(\theta - M_s), K \geq -mc(\theta - A_s) \quad (4)$$

のもとで成立する。ただし $mc = ma/mb, ac = aa/ab$ とおいた。式(4)は、応力-温度平面における制約条件を与える。等号は、式(2・a)の変態開始線に対応する。変態が進行するための条件は、 $\dot{\xi} \geq 0$ (マルテンサイト変態)、 $\dot{\xi} \leq 0$ (逆変態) から求まり

$$mb\dot{K} - ma\dot{\theta} \leq 0, ab\dot{K} - aa\dot{\theta} \geq 0 \quad (5)$$

となる。この条件は、与えられた応力、温度履歴のもとで変態が進行するかどうかを判定する条件となる。変態完了線は式(2・b)より求まる。ただし実際に変態が完了したかどうかを分率の測定から完全に決定するのは難しく、たとえば生成相の分率が0.99となった時点をもって変態完了とすることが行われる。ここでもその条件を使用すると

$$\left. \begin{aligned} K &= -2 \ln 10 / mb + mc(\theta - M_s) \\ K &= -2 \ln 10 / ab + ac(\theta - A_s) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

となる。無応力状態では完了線は M_f, A_f 点を通るこ

とから

$$\left. \begin{aligned} m\alpha &= -2 \ln 10 / (M_s - M_f) \\ a\alpha &= -2 \ln 10 / (A_f - A_s) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

となる。これより $m\alpha < 0$, $a\alpha > 0$ であることがわかる。変態開始線の間にはさまれた領域で変態が進行するので、これを変態域とよぶことにしよう。その応力軸方向の幅は、式(4), (6)より求まり

$$\Delta K_M = -2 \ln 10 / m\alpha, \Delta K_A = 2 \ln 10 / a\alpha \dots\dots\dots (8)$$

となる。したがって $m\alpha < 0$, $a\alpha > 0$ である。

3.3 応力-ひずみ関係 応力誘起マルテンサイト変態およびその逆変態過程にある材料の示す応力-ひずみ関係を調べる。式(1・a)の物質定数について、よく知られているように $D > 0$, $\Omega < 0$ であり、またマルテンサイト変態により材料は膨張するので $\Omega < 0$ であることを注意しておく。

等温過程の挙動を調べる。このとき $\dot{\theta} = 0$ であるから、変態が $t = 0$ で開始し、 $t = t^*$ で完了するものとする。この間の応力増分を $\Delta K = K(t^*) - K(0)$ とすれば、式(1・a)より

$$\Delta K = \int_0^{t^*} D \dot{E} dt + \int_0^{t^*} \Omega \dot{\xi} dt \dots\dots\dots (9)$$

を得る。

応力負荷過程で、オーステナイトがマルテンサイトに変態する場合を考え、簡単のために物質定数 D , Ω が一定であるとする。式(9)は

$$\Delta K = D \Delta E + \Omega \dots\dots\dots (10)$$

となる。ただし、 $\Delta E = E(t^*) - E(0)$ は ΔK に対応するひずみ増分である。今の場合 ΔK , $\Delta E > 0$ である。

一方除荷過程では、マルテンサイトの分率 ξ が1から零まで変化するので、式(10)に対応する式として

$$\Delta K = D \Delta E - \Omega \dots\dots\dots (11)$$

を得る。この場合は ΔK , $\Delta E < 0$ である。

つぎに、マルテンサイト相である試験片を無応力下で加熱する過程を考えよう。式(1・a)より

$$0 = \int_0^t D \dot{E} dt + \int_0^t \Theta \dot{\theta} dt + \int_0^t \Omega \dot{\xi} dt$$

が得られるが、前と同様物質定数が一定であるとし、 ξ が1から零まで変化することを考慮すると

$$0 = D \Delta E + \Theta \Delta \theta - \Omega \dots\dots\dots (12)$$

が得られる。ただし式中の $\Delta \theta$ は温度増分である。この過程は後に形状記憶効果を考察するさいに重要となる。

逆変態過程で変形が拘束されると、変態に伴う収縮によって材料内部に引張応力が発生する。この過程は

$$\int_0^t \dot{K} dt = \int_0^t \Theta \dot{\theta} dt + \int_0^t \Omega \dot{\xi} dt \dots\dots\dots (13)$$

と変態カイネティックス〔式(3・b)〕によって記述され

る。

さてつぎに、等温度下での負荷・除荷過程によって求められる応力-ひずみ曲線について、図2に示したような変態線、変態域を持つ材料を例にとって説明する(図2は、変態開始線については Krishnan-Brown⁽⁸⁾ の Ag-Cd 合金についての実験結果を参考にして作られている)。図2中に示した θ_1 , θ_2 , θ_3 という三つの温度レベルで得られる応力-ひずみ曲線について考察してみよう。

θ_3 での挙動はつぎのようになる。まず oa 間の挙動はオーステナイトの弾性変形である。応力誘起マルテンサイト変態は a 点で始まり、 b 点で完了する。 ab 間の応力増分とひずみ増分は式(10)で関係づけられる。 b 点で試料はマルテンサイトになるので、以後の変形はマルテンサイトの弾性変形である。除荷過程では、まず cd 間でマルテンサイトの弾性除荷が進行する。その後 de 間で逆変態が進む。この間の変形挙動は式(11)で記述される。それ以後はオーステナイトの弾性変形である。この全過程で得られる応力-ひずみ曲線は、図3(a)に示したとおりである。図3より、負荷過程で、変態に起因した大きな「非弾性変形」が生じるが、これは除荷過程で起こる逆変態によって回復してしまうことがわかる。これが変態擬弾性とよばれる材料挙動である。

θ_1 では、負荷過程でやはりマルテンサイト変態が進行するが、除荷過程では逆変態が始まらず、マルテンサイト変態の弾性除荷のまま過程が終了している。この間に得られる応力-ひずみ曲線を図3(c)の上半分に示す。図3(c)中の oa に相当するひずみが、負荷・除荷過程の結果残留する。ところがこのひずみは、試料を無応力下で加熱すると回復してしまう。すなわちこの間、現象点は図2の横軸上を高温側に移動し、逆変態域を横切るさいに変態収縮が起こるからである。

図2 変態線と変態域 (模式図)

加熱過程でのひずみ回復の様子を図3(c)の下半分に示した。bcが逆変態による収縮過程である。ab, cd部は熱膨張を表すが、誇張して示してあるので、実際上は A_f 点以上まで加熱すれば試料内の残留ひずみはほぼ完全に回復する。これが形状記憶効果である。

θ_2 における材料挙動は変態擬弾性と形状記憶効果の間であり、部分変態擬弾性⁽⁹⁾とよばれることもある。応力-ひずみ曲線は図3(b)となる。すなわち除荷時に逆変態が途中で停止するので、形状は完全には回復しない。むしろこの残留ひずみも A_f 点以上まで加熱すれば消滅する。

3.4 回復力 形状記憶合金を作動素子として使用するとき重要となる回復力について考察しよう。つぎのような過程を考える⁽⁹⁾。まず A_s 点以下の温度域で試料に負荷・除荷を与える。この過程後、図3(c)に示したひずみ oa が試料内に残留しているのは、すでに示したとおりである。つぎにこの状態で試料を拘束し、加熱する。熱膨張の寄与は小さいとして考えないことにすれば、温度が A_s 点に達して逆変態が始まると、変態収縮のために試料内に引張応力が発生する。この間の変態および力学的挙動は式(13)で与えられる。簡単のためにここでも物質定数が一定であるとすると

$$K = \theta(\theta - A_s) + \Omega(\xi - 1) \quad \cdots \cdots (14)$$

が得られる。これと、逆変態のカイネティクス〔式(3・b)〕を変形した

$$K = \theta(\theta - A_s) + \ln \xi / \Lambda b \quad \cdots \cdots (15)$$

によって過程が記述できる。式(14)、(15)はともに K - θ 平面の線を表す。したがって、マルテンサイトの分率が ξ となったときの応力、すなわち回復力と温度(K, θ)は、これらの線の交点として求めることができる。回復力の最大値 $\bar{K}$ とそれに対応する温度 $\bar{\theta}$ は、変態が完了したとき、すなわち $\xi=0.01$ のときに与えられ、次式となる。

$$\left. \begin{aligned} \bar{K} &= (0.99\Omega_{AC} - 2\theta \ln 10 / \Lambda a) / \Lambda \\ \bar{\theta} &= (A_s + 0.99\Omega - 2 \ln 10 / \Lambda a) / \Lambda \\ \Lambda &= \theta - A_C \end{aligned} \right\} \quad \cdots \cdots (16)$$

温度がちょうど $\bar{\theta}$ に達したときに拘束を離すと、それ以後の変形はオーステナイトの弾性除荷である。このとき発生するひずみ増分は

$$\begin{aligned} \Delta \bar{E} &= \bar{K} / D \\ &= (0.99\Omega_{AC} - 2\theta \ln 10 / \Lambda b) / (\Omega D) \\ &\sim -0.99\Omega / D \quad \cdots \cdots (17) \end{aligned}$$

となる。ただし最後の式は、実際の金属でほぼ成立している評価

$$|\theta / A_C| \ll 1, \Omega \sim -10^4 [\text{MPa}],$$

$$\Delta K_A = 2 \ln 10 / \Lambda b \sim 10^4 [\text{MPa}]$$

を使って導いた。図3(b)における残留ひずみ oa の値は、式(11)から求められるように Ω / D であるから、拘束をはずした後、ひずみがほぼ完全に回復していることがわかる。

同じ過程で、 $\bar{\theta}$ より低い温度 θ まで試料を加熱した後、拘束をはずす場合には、材料はいくぶん異なった挙動を示す。すなわち図4に示すように、加熱中現象点は oa と進むが、この点で変態が途中で停止する。その後拘束をはずすと、 ab 間で残りの逆変態が進行し、 b 点で完了する。その後はオーステナイトの弾性除荷となる。図4中の a 点におけるマルテンサイト分率 ξ_a と応力 K_a は式(14)、(15)で $\theta = \theta$ とおくことにより計算できる。また b 点の応力も式(15)で $\xi = 0.01$, $\theta = \theta$ として求めることができる。図4中のひずみ E_{ab} , E_{bc} も計算することができる。

4. 数値計算例

3章で行った変態擬弾性、形状記憶効果挙動に関する理論的説明の妥当性を示すために、Cu-Zn-Sn合金に関するPops⁽¹⁰⁾の実験データを参考にして物質定数を定め、数値計算を行う。物質定数は表1のようにとった。変態温度は $M_f = -34^\circ\text{C}$, $M_s = -270^\circ\text{C}$, $A_s = -25^\circ\text{C}$, $A_f = -14^\circ\text{C}$ である。この材料の変態線および変態域は図5となる。変態域の幅は $\Delta K_M = 10.5 \text{ MPa}$, $\Delta K_A = 16.5 \text{ MPa}$ で一定である。

温度が -10 , -22.5 , -25°C のときに得られる応力-ひずみ線図の計算結果を図6(a)~(c)に示す。これらは、それぞれ図3(a)~(c)に対応しており、変態擬弾性、部分変態擬弾性、形状記憶効果の挙動をよく表している。図6では塑性変形の場合と異なり、「加工硬化係数」がひずみとともに大きくなっている。この現象はAu-Cd合金などで実際に観測されてい

(a) (b) (c)

図3 応力-ひずみ線図 (模式図)

る⁽¹⁾⁽¹¹⁾。

$\theta = -25^\circ\text{C}$ で負荷・除荷した後、無応力状態で試料を加熱した場合のひずみ回復についての計算結果が図6(c)の下半分である。約1%あった残留ひずみは、加熱に伴って次第に回復し、 $A_f = -14^\circ\text{C}$ ではほとんど零となっていることがわかる(A_f 点でも完全に回復していないのは、変態完了条件を生成相分率が0.99となった時点にとったこと、および熱膨張の影響による)。

つぎに回復力についての計算結果を示す。 $\theta = -25^\circ\text{C}$ で負荷・除荷した後変形を固定し、試料を加熱する。試料には内部引張応力(回復力)が発生し、応力-ひずみ曲線は図7のようになる。最大回復力は $\bar{\theta} = 29.6^\circ\text{C}$ まで加熱したときに得られ、 $\bar{K} = 65.5\text{ MPa}$ である。この値が初期の負荷時に発生する応力の最大値(約15 MPa)よりはるかに大きいことは注目に値する。これがマニピュレータなどの作動素子として形状記憶合金が用いられる理由の一つである。拘束を解放した後の変形は弾性除荷であり、図7中では直線で示されている。加熱最終温度 ϑ が $\bar{\theta}$ より小さい場合の挙動も図7中に示してある。この場合拘束解放からし

表 1 物質定数

[MPa]	[MPa/°C]	[MPa]	[°C ⁻¹]	[MPa ⁻¹]
D	θ	Ω	m_a a_a	m_b a_b
7×10^3	-7×10^{-2}	-7×10^4	-0.658 0.419	-0.439 0.279

図 4 $\theta < \vartheta$ に対する形状記憶効果

図 5 変態線, 変態域

ばらくの間逆変態が継続するが、このときの非線形挙動もよく表されている。この過程中的現象点が逆変態域(逆変態開始線から完了線までの間)でどのように動くかを表したのが図8である。

Nakanishi⁽¹²⁾が β 相 Au-Cd 合金について観察したような、ほとんど「加工硬化」のない応力-ひずみ曲線も3章の理論の枠内で構成することができる。たとえば表2のような材料定数をとると、図9に与えたような応力-ひずみ線図が得られる。この場合変態域の幅が非常にせまく、わずかの応力増加(あるいは応力減少)で変態が完了してしまう。

5. 結 言

形状記憶合金の示す変態擬弾性、形状記憶効果を巨視的・現象論的に記述するために、生成相の分率を内部状態変数とみなす熱・力学的構成関係式を与えた。提案した力学構成式と変態カイネティクスによっ

(a) $\theta = -10^\circ\text{C}$

(b) $\theta = -22.5^\circ\text{C}$

(c) $\theta = -25^\circ\text{C}$

図 6 応力-ひずみ線図

図 7 ひずみ回復

図 8 変態域内での現象点の移動

て、形状記憶合金の単軸変形挙動がよく説明できることを、数値解析例を示して明らかにした。

形状記憶効果は、本論文で扱った応力誘起マルテンサイト変態に起因するもののほかに、双晶変形、マルテンサイト間の変態などによっても発生する。また形状記憶合金のくり返し変形、時効なども実用上重要な問題である。これらに関する現象論的取扱いについては今後の研究課題である。

表 2 物質定数

[MPa]	[MPa]	[°C]				[MPa/°C]	
D	Ω	M_s	M_f	A_s	A_f	αC	βC
2×10^4	-7×10^2	-114	-153	-89	-40	2.5	2.5

図 9 ほとんど「加工硬化」のない応力-ひずみ曲線

文 献

- (1) 舟久保(編), 形状記憶合金, (昭 59), 1, 3 章, 産業図書.
- (2) 堂山・山本(編), 機能性金属材料, (昭 60), 3 章, 東大出版.
- (3) Tanaka, K. and Nagaki, S., *Ing. Arch.*, **51** (1982), 287.
- (4) 西山, マルテンサイト変態, 基本編 (昭 46), 5 章, 丸善.
- (5) 田村, 鉄と鋼, **56** (昭 45), 429.
- (6) 王・井上, 材料, **32** (昭 58), 991.
- (7) Tanaka, K. and Sato, Y., *Ing. Arch.*, **55** (1985), 147.
- (8) Krishnan, R. V. and Brown, L. C., *Metall. Trans.*, **4** (1973), 423.
- (9) Delaey, L., ほか 3 名, *J. Mater. Sci.*, **9** (1974), 1521.
- (10) Pops, H., *Metall. Trans.*, **1** (1970), 251.
- (11) Nakanishi, N., *Arch. Mech. Stosw.*, **35** (1983), 37.
- (12) Nakanishi, N., ほか 4 名, *Phys. Lett.*, **37 A** (1971), 61.

討 論

〔質問〕 後 藤 学 (岐阜大学工学部)

(1) 式(1)中のひずみ E と変態ひずみの関係がはっきりしない。図 3 その他の図中の E には変態ひずみも入っているようだし、式(1)では $\dot{E}$ の項と $\Omega \dot{\xi}$ (変態ひずみの項) が分離されている。

(2) 式(1)中の $\Omega \dot{\xi}$ の項は変態に係わるものであり、 Ω は変態の種類が特定されれば (ここでのようにマルテンサイト変態などと)、これは結晶の格子定数に由来するので、一定値と思われる。そう考えてよろしいか。

〔回答〕 (1) 式(1・a)を

$$\dot{K} = D[\dot{E} + (\theta/D)\dot{\theta} + (\Omega/D)\dot{\xi}]$$

と変形し、熱弾性変形の場合と比較してみるとわかるように、 $\dot{E}$ は変位速度-ひずみ速度関係から計算されるひずみ速度であり、 $(\Omega/D)\dot{\xi}$ は変態ひずみの時間微分を表す項である。

(2) 物質定数 Ω は、オーステナイト相がマルテンサイト相に変態したときの、両者の結晶構造の相違から定まる量であり、ご指摘のように本質的には定数である (本論文でもそのように考えて、一定値で計算している)。ただし連続体力学の立場からは、変数 (E , θ , ξ) の関数であってもよい。実際、 Ω に温度依存性を持たせたほうが実験データを定量的に説明しやすいようである。