

変態塑性材料の構成式評価に関する研究

田中喜久昭*

1. 緒言

変態過程にある材料の挙動を追求する研究分野を、変態熱・力学 (Transformation Thermomechanics) とよぶ [1-3]。これは、力学 (Mechanics) の側から提案されたものであり、金属材料の熱処理 (焼入れ、焼戻しなど) に関する熱弾塑性解析に端を発する。熱処理、連続鋳造、溶接、鋼板の制御冷却などの変態を伴う工学過程において、材料中に発生する巨視的の量 (応力、ひずみ、温度、変態量など) を定量的に評価することに努めて来た。微視的な挙動を記述するとともに、それをもとに材料の巨視的な挙動を推測しようとする点で、物理学における変態論とは趣を異にしている。変態熱・力学で考察される変態は、固体-固体間の変態に限られない。固体-液体-気体相互間の変態現象も重要な研究対象である。たとえば、鋳造、溶接などの工学過程では溶解と凝固過程が問題となる。ガラス、半導体などの産業分野においても同様である。宇宙工学における Ablation も溶解と気化に関連する現象である。

その研究過程で、変態過程にある材料が示す変態/変形挙動の連続体力学的記述、とくに材料の微視的構造と巨視的挙動の関連を明らかにすることが、高強度/高じん性な材料を設計するうえで重要であることが認識された。必要な巨視的挙動を実現するために材料が備えなければならない微視的構造の推定、それを実現するための製造プロセス設計などもこれらの研究活動の延長上にある。そのための前提は、変態過程にある材料の熱・力学的挙動を記述するための支配方程式系 (構成式系) を整備し、さらにそれを用いた数値解析手法を開発することである。

本研究では、変態を伴って“非弾性変形”する材料の例として形状記憶合金 (Shape memory alloy) を選び、熱・力学的負荷のもとでの構成式系を定式化する。形状記憶合金に温度荷重あるいは力学的荷重 (合わせて熱・力学的荷重という) を負荷すると、母相からマルテンサイト相へのマルテンサイト変態あるいはその逆変態が進行し、そのさいに変態ひずみと変態熱が発生する。効率的な形状記憶素子を設計するためには、この変態/変形挙動を記述するための構成式系 (具体的には、応力-ひずみ-温度関係式としての熱・力学的構成式、エントロピー-ひずみ-

温度関係式としての熱量構成式と変態の進行を規定する変態カイネティクスからなる) を導びかねばならない。

ここでは、鉄基 (ステンレス系) 形状記憶合金に注目して、熱・力学的負荷のもとでの巨視的変態/変形挙動を明らかにする。同合金は、構造材料としての使用を前提として開発された形状記憶合金であり、大型形状記憶素子用材料としての使用が期待されている。すなわち、多軸応力下における挙動を把握することも緊急な工学的要請である。この点についても触れる。

2. 鉄基形状記憶合金の単軸変態/変形挙動

現在、形状記憶合金は素線、バネ、薄板などの形で使用されている。これらは、力学的には単軸変形をしているとみなしても良いことを考えると、形状記憶合金の単軸変態/変形挙動について考察することが実用的には重要であることがわかる。

用いた試料はステンレス系の鉄基形状記憶多結晶合金 (Fe-9%Cr-5%Ni-14%Mn-6%Si) であり、試験片径は 6 mm、評点距離は 20 mm である。油圧サーボ型試験機によって熱荷重と力学的荷重を加え、軸方向伸びは作動変圧器で、温度は熱電対で測定した。全ての実験プログラムはパーソナルコンピュータ (PC) で制御し、測定データも後の解析のために PC に取り込んだ。実際には、図 1 に示すような、等温度下での負荷-徐荷 (試験温度 T_h と最大応力 σ_{max} で規定される) と等応力下での加熱-冷却 (等応力 σ_h と最高温度 T_{max} で規定される) からなる熱・力学的荷重を試験片に負荷した [4-7]。

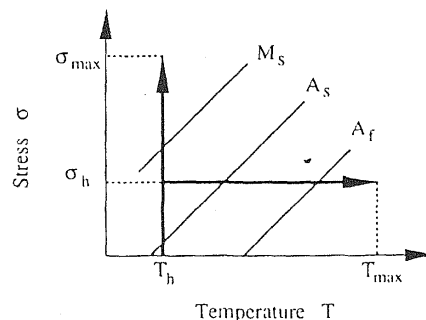


図 1 熱・力学的荷重

2. 1 変態線

マルテンサイト変態が始まる時の応力は、等温度下での応力ひずみ曲線から 0.1% 耐力として決定することができる(図2の黒丸印参照)。また、オーステナイト変態(逆変態)の開始温度は、図3の黒丸印で示したように、ひずみ-温度曲線の傾きが符号を変える点として決定できる。これらの図中の白丸印については後に述べる。

結果をまとめたものが図4であり、3本の線はそれぞれ、マルテンサイト開始線(Ms)、逆変態開始線(As)、逆変態終了線(Af)である。マルテンサイト変態が終了する前に試料は破断するので、マルテンサイト終了線は存在しない。

任意の熱・力学的過程は、図4(温度-応力面)中の1つの曲線として表せるので、その曲線がこれらの変態線と交わる点でそれぞれの変態が開始し、終了することになる。変態線を表した図4は変態図とよばれ、形状記憶合金素子を設計するための基本的なデータである。

2. 2 不完全変態の効果

変態線は、直前にどのような変態履歴を受けたかに強く依存する。すなわち、図4はあくまで図中に示した熱・力学的負荷のもとで、すなわち室温で360 MPaまで負荷することによってマルテンサイト変態させた後に決定されたものであることに注意しなければならない。

図3で、一番外側の応力ひずみ-温度ループが閉じていることは、力学的荷重によって生じたマルテンサイト相が加熱による逆変態によって完全に消滅し、一連の熱・

力学的負荷の後に試料は完全に母相となり、その形状は元に戻ったことを示している。冷却後に残留ひずみが認められないのはそのためである。

ところが、加熱を途中で終了して冷却すると逆変態は完了しないので、残留ひずみが生じる。すなわち、冷却後の試料にはマルテンサイト相と母相が混在している。この状態でさらに力学的に負荷すると、図2に白丸で示したように、初めのマルテンサイト変態開始応力(黒丸印)とは異なったマルテンサイト変態開始応力を示す。またマルテンサイト変態開始応力が逆変態の進行程度に依存することも明らかである。とくに注意しなければならないのは、逆変態の量が少なくなればなるほどマルテンサイト変態開始応力が大きくなり、マルテンサイト変態開始線(図中の点線)は最終的には最大応力点に収

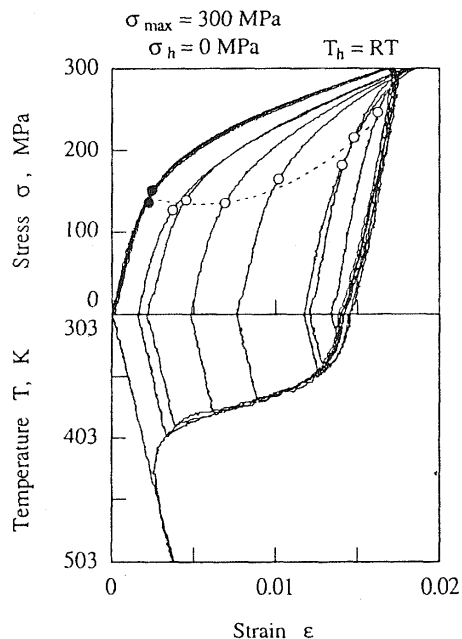


図2 マルテンサイト変態開始応力

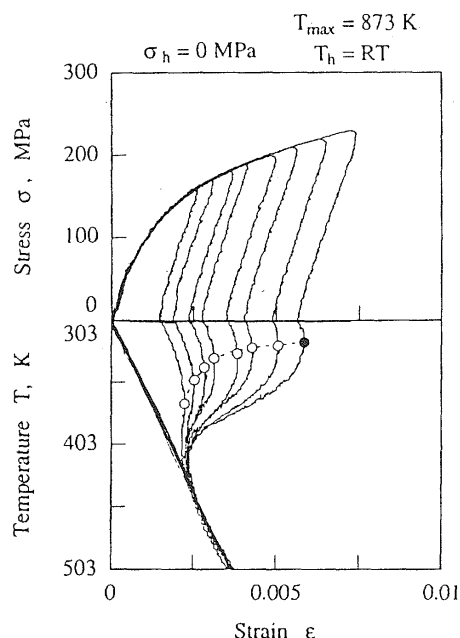


図3 逆変態開始温度

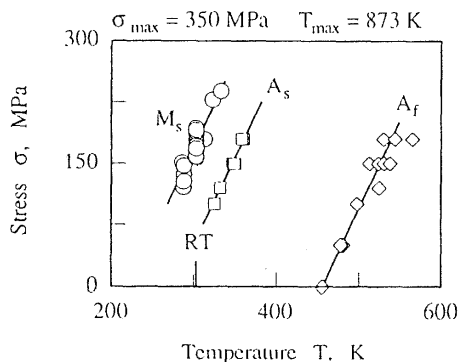


図4 変態線図

束することである。この結果をまとめたのが図5であり、マルテンサイト変態開始応力は最大応力（マルテンサイト変態の進行程度を規定する）と残留ひずみ ϵ_R （逆変態の進行程度を規定する）に依存していることが分かる。同じことは逆変態開始温度についても言える。図6がその結果であり、逆変態開始温度は、最高温度と残留ひずみに依存する。これらのパラメータは前に経験した変態の進行程度を規定する量である。

鉄基形状記憶合金に関するこれらの実験結果は、マルテンサイト変態開始線と逆変態開始線が一致し、しかも直線となるという従来の理論 [8,9] とは全く異なっている。したがって、同合金の挙動を記述する理論を構築するさいには、従来の考え方を拡張する必要があるが、具体的には、変態駆動力の臨界値が変態履歴に依存して変化すると考えるべきである [10,11]。このことは、変態線が変態履歴とともに変化する（すなわち、応力-温度平面内を移動する）ことを示しているが、これは実際に実験的に確認されている。3章ではこの事実を一般化し、塑性理論における降伏曲面に対応する変態曲面を導入することによって、多軸応力の下での変態変形理論を定式化する。

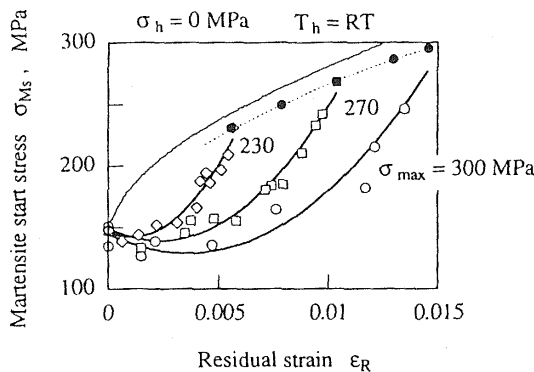


図5 マルテンサイト変態開始応力

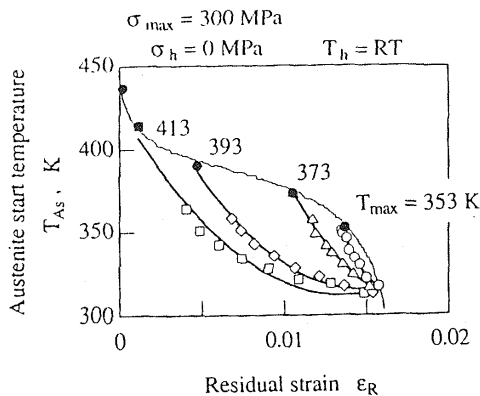


図6 逆変態開始温度

2.3 構成式系

形状記憶合金の単軸変態/変形挙動は、熱伝導を考慮しない場合には次の構成式系で記述できる [10,12]。すなわち、応力、ひずみと温度に関する速度型の熱・力学的構成式は

$$\dot{\sigma} = D\dot{\epsilon} + \Theta\dot{T} + \Omega\dot{\xi}$$

であり、変態の進行を記述する変態カイネティクスは、マルテンサイト変態に関しては

$$\frac{\dot{\xi}}{1-\xi} = b_{MC}M\dot{T} - b_{M\sigma}\dot{\sigma} \geq 0$$

逆変態に関しては

$$-\frac{\dot{\xi}}{\xi} = b_{AC}A\dot{T} - b_{A\sigma}\dot{\sigma} \geq 0$$

で与えられる。ここで ξ はマルテンサイト相の分率であり、試料は0のとき母相であり、1のときマルテンサイト相である。 ξ がその中間の値を取るときは、試料中に母相とマルテンサイト相が混在している状態である。式中の全ての材料定数は、基本的な実験から決定することができる。

変態カイネティクスに現れる材料パラメータが定数であれば変態カイネティクスは積分することができ、マルテンサイト変態、逆変態それぞれに対して最終的な形は

$$\xi = 1 - \xi_{A0} \exp[b_{MC}M(\mu(\xi_{A0}) - T) + b_{M\sigma}\sigma]$$

$$\xi = \xi_{M0} \exp[b_{AC}A(\alpha(\xi_{M0}) - T) + b_{A\sigma}\sigma]$$

となる。ここで ξ_{A0} と ξ_{M0} は、それぞれ直前の母相分率とマルテンサイト相分率である。この変態カイネティクスを使うことによって、前説で説明した変態線の移動、マルテンサイト変態開始線と逆変態開始線が同一でないことなどを考慮できる。

形状記憶合金にくり返し熱・力学的負荷が加わると正逆変態がくり返されるので、材料内を変態界面がくり返し移動することになる。このさいに、くり返しとともに微視的応力、微視的ひずみが材料内に蓄積し、その結果として、以後の変態に関与しない“安定な”マルテンサイト相が増加する

という観察結果が知られている [13-15]。微視応力 σ_{ir} 、微視ひずみ ϵ_{ir} 、安定マルテンサイト相分率 ξ_{ir} を新しい内部変数として上野理論に導入することによって考慮することができる [12]。同じ問題は、自由エネルギーにくり返し負荷に依存する項を加えるという観点からも考察されている [16]。

し負荷に依存する項を加えるという観点からも考察されている[16].

上で述べた構成式系を使いたいくつかのシミュレーション結果について次に説明する.

2. 4 ヒステリシスループ

高温領域(具体的には擬弾性温度域)でTiNi形状記憶合金に力学的荷重を加えたときの応力-ひずみヒステリシスループに関する解析結果を示したのが図7である. 負荷した荷重波形は図中に示してある. 点線で示した変態開始線から変態が始まり, その結果その後の応力-ひずみ挙動が非線形となる. 図8には, 全く同じ荷重に対して, 従来の理論から求まる材料応答を示した. この場合には, マルテンサイト変態と逆変態は同一の直線(点線)から開始する.

より複雑な荷重荷重に対する合金の反応を示したのが図9である. 正逆変態は常に図中の点線から始まる. したがって, 点線で挟まれた領域内では合金は弾性変形し, その外では変態する. このことから, 変態開始線は塑性論における降伏曲面の役割を果たすことが分かる. 図中の点線は, 多次元応力空間における一般的変態曲面と応

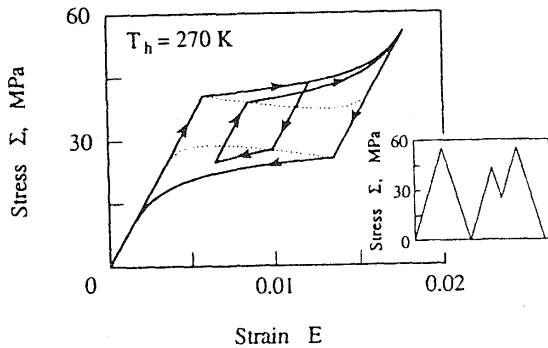


図7 応力-ひずみヒステリシス

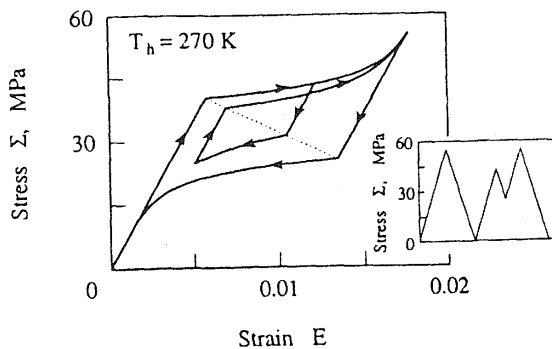


図8 応力-ひずみヒステリシス(従来理論)

力-ひずみ平面の切断線と解釈できる.

荷重に対する形状記憶合金素子の応答を正確に把握するためには, このような観点から変形解析をしなければならない.

図10は, 応力一定のもとでくり返し温度負荷を加えた場合のひずみ-温度ヒステリシスである. 温度負荷振幅が減少すると共にヒステリシスの大きさも小さくなり, 最終的にはマルテンサイト変態開始線と逆変態開始線を結ぶ直線に収束する(従来理論では一点に収束することになるが, 必ずしも実験的な指示を得ていない). これより小さい温度負荷に対しては, この直線上の熱膨張/収縮しか観察されない.

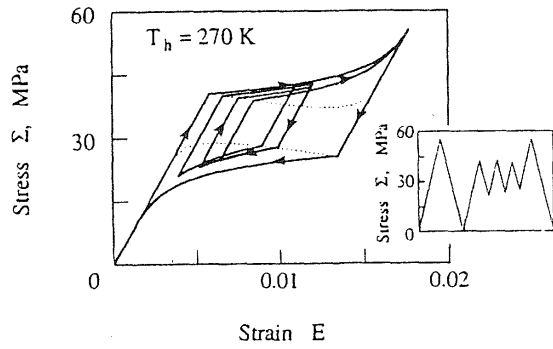


図9 応力-ひずみヒステリシス

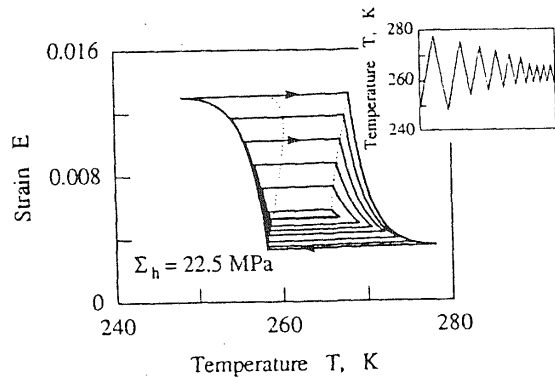


図10 ひずみ-温度ヒステリシス

2. 5 くり返し変態/変形

形状記憶合金にくり返し熱・力学的荷重を加えると, 合金内部では2. 3節で説明したような微視的過程が進行し, 合金の巨視的挙動にも影響を及ぼす. 具体的には, 前節で説明したヒステリシスの移動と最終ヒステリシスへの収束が観察される[17]. 形状記憶素子の挙動は常に

安定したものでなければならぬから、通常素子素材に何回かのくり返し熱・力学的負荷を加えることによって最終ヒステリシスを実現させ、合金反応を安定にする。この処理をトレーニングという。2.4節で行った解析は、トレーニング後の合金に対する変形解析であったことを注意しておく。

図11は、等温度下でくり返し力学的負荷を与えた場合の応力-ひずみヒステリシスの変化を示したものである。くり返しの進行と共にヒステリシスは低応力、高ひずみ側に移動し、最終的に極限ヒステリシスに収束する。

等応力のもとでの温度くり返し負荷の場合も同様で、図12のようになる。この場合、ヒステリシスはくり返しの進行と共に高温渡、高ひずみ側に移動する。

いずれの場合も、くり返し負荷と共に変態開始、終了線が応力-温度平面内を移動することによって説明できる現象であり、その移動は前述の微視的過程に起因する。図11、12の解析は、このような微視的考察をもとに定式化した理論(2.3節参照)に基づくものである。

変態終了線がくり返し負荷と共に移動し、あらかじめ設定したくり返し負荷範囲の外に出てしまうと、それ以降は変態が完了しないことになり、ヒステリシスの形は急に変化する[17]。図13はこの状況を解析したもので

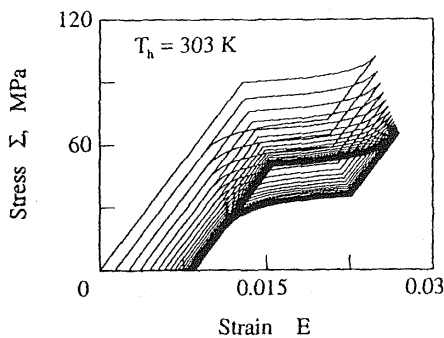


図11 応力-ひずみヒステリシスの変化

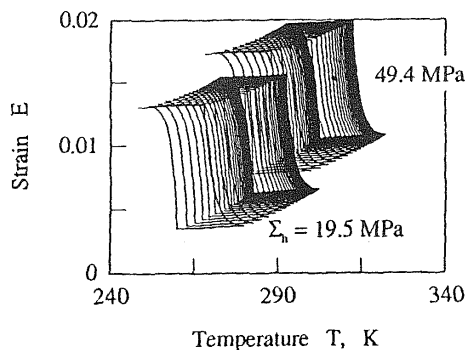


図12 ひずみ-温度ヒステリシスの変化

あり、逆変態終了線がくり返し温度範囲の最高温度を越えると、ひずみ-温度ヒステリシスの底部が急に上昇する。その結果、同じ温度範囲で前と同じひずみ範囲を得ることができなくなる。

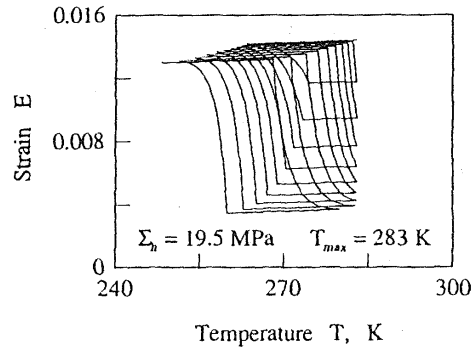


図13 ひずみ-温度ヒステリシスの変化
(温度範囲が小さい場合)

3. 多軸応力のもとでの構成式系

多軸応力の下で変態材料の挙動を記述することは、必ずしも容易でない。それは、微視的変態/変形現象が多軸応力下でどのように進行するかを精確に定式化されていないことによる。金属学と熱・力学の密接な共同作業が必須である。

ここでは、変態の開始と進行を表現する変態条件が与えられているものとして、メゾスコピックな3次元変態/変形論(微視的考察と巨視的考察の中間に位置する定式化)の概略を展開してみよう[18,19]。

変態は次の条件が満たされたときに開始するものと仮定する。

$$g = g(\Omega; K_I; \kappa_I) = 0$$

ここで、 $\Omega = (\Sigma, T)$ は応力と温度を表す状態変数であり、 K_I と κ_I はそれぞれ一般化力と一般化内部状態変数である。一般化力は、ギブス自由エネルギーから誘導できる。変態条件は塑性論の塑性条件に対応するものであることを注意しておく。もちろんこの条件の誘導には、微視的考察を必要とする[20]。

このとき、熱力学第2法則は

$$\dot{\mathcal{D}} = K_I * \dot{\kappa}_I - \dot{\mu} g$$

が極値を持つことと等価である。上式の第1項は変態過程のエネルギー消散をあらわし、第2項は拘束条件項である。ただし $\dot{\mu}$ はラグランジュの未定係数である。し

たがって、条件付き極値問題の解として

$$\dot{\kappa}_t = \dot{\mu} \frac{\partial g}{\partial K_t}$$

が得られる。これは、変態に起因して合金内で進行する微視的構造変化を規定するために導入した内部状態変数 K_t を求めるための方程式（発展式）である。

未定係数 $\dot{\mu}$ は、適合条件式 $\dot{g} = 0$ から求めることができることは、塑性論と同様である。

上で定式化した多次元変態/変形解析においては、基本的な材料データは

ギブス自由エネルギー と 変態条件

である。この2つの関数を厳密に決めるためには変態過程中的材料挙動に関する微視的（金属学的）考察が必須であり、現在の変態熱・力学における大きな問題となっている。

解析の具体的手法は、降伏条件を使う塑性変形解析と全く同じである。したがって、熱弾塑性数値計算用のパッケージをそのまま応用することができ、さらに変態に伴って合金が塑性変形する場合への一般化も容易である [19]。

4. 結言

変態する材料の挙動を追求する研究分野である変態熱・力学の手法について、形状記憶合金の挙動を記述することを例にとって説明した。

変態線、熱・力学的荷重下の応力-ひずみヒステリシスループおよびひずみ-温度ヒステリシスループの解析、くり返し負荷のもとでの変形解析などを示したが、これらの過程に生じる合金の微視的構造変化をどのように把握し、定式化するかが重要なポイントである。

ここで説明した3次元変態/変形解析によって、複雑な熱・力学的荷重を受ける大型形状記憶合金素子の挙動を

推測することが可能になる。さらに進んでこの解析手法を、変態材料の微視構造（例えば粒子のサイズ、大きさ、方位、分布状態など）をどのように設計すれば所定の巨視的挙動を実現できるかという材料設計問題（いわゆるマテリアルテーラリング [21]）に有用できるはずである。

参考文献

- [1] 日本機械学会編, 相変態と材料挙動の数値シミュレーション, コロナ社 (1991) .
- [2] 田中・戸伏・宮崎, 形状記憶合金の機械的性質, 養賢堂 (1993) .
- [3] 井上・田中・長岐, 固体力学と相変態の解析, 大河出版 (1995) .
- [4] K.Tanaka et al., J. Intell. Material Syst. Struct., 4, 567 (1993).
- [5] K.Tanaka et al., J. Materials Engng Perform., 3, 135 (1994).
- [6] K.Tanaka et al., Z. Metallkde, 85, 122 (1994).
- [7] K.Tanaka et al., Z. Metallkde, 86, 211 (1995).
- [8] I.Müller et al., Continuum Mech. Thermodyn., 1, 125 (1989); Acta Metall. Mater., 39, 263 (1991); J. Mater. Sci., 26, 1473 (1991).
- [9] B.Raniecki et al., Arch. Mech., 44, 261 (1992).
- [10] K.Tanaka et al., J. Intell. Material Syst. Struct., 5, 487 (1994).
- [11] B.Raniecki et al., Eur. J. Mech., A/Solids, 13, 21 (1994).
- [12] K.Tanaka et al., Mech. Materials, 19, 281 (1995).
- [13] J.C.Li et al., Metall. Trans.A, 14A, 1293 (1983).
- [14] J.Perkins et al., Metall. Trans.A, 14A, 33 (1983).
- [15] S.Miyazaki et al., Metall. Trans.A, 17A, 115 (1986).
- [16] S.J.Kim et al., Technical Report #6, CalTech (1995).
- [17] H.Tobushi et al., Contin. Mech. Thermodyn., 3, 79 (1991).
- [18] K.Tanaka et al., Mechanics of Phase Transformations and Shape Memory Alloys, SAME, 151 (1994).
- [19] K.Tanaka et al., J. de Physique, Proc. MECAMAT 95 (1996) in press.
- [20] Q.P.Sun et al., J. Mech. Phys. Solids, 41, 1, 19 (1993).
- [21] K.Tanaka et al., Materials Sci. Research Int., 1, 23 (1995).