窒素イオン注入を施した TiNi 形状記憶合金の熱・力学特性

武田亘平^{*1}, 戸伏壽昭^{*2}, N. Levintant-Zayonts^{*3}, S. Kucharski^{*3}Thermomechanical Properties of Nitrogen Ion Implanted
TiNi Shape Memory AlloyKohei TAKEDA^{*4}, Hisaaki TOBUSHI, N. Levintant-Zayonts and S. Kucharski^{*4} Aichi Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering
1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota, Aichi, 470-0392, Japan

The nitrogen ion was implanted to TiNi shape memory alloy wires, and the influence of implantation treatment on the phase transformation temperature, tensile deformation and bending fatigue properties was investigated. The results obtained are summarized as follows. (1) If the dose of ion implantation increases, the reverse transformation temperature increases. (2) The larger the bending strain amplitude, the shorter the fatigue life is. If the strain amplitude is 4 %, the fatigue lives of all wires are almost the same. If the bending strain amplitude is small, the fatigue life becomes longer in the case of higher dose of ion implantation. (3) The fatigue crack nucleates at a certain point on the surface of the wire. In the case of higher ion implantation in the region of small strain amplitude, the fatigue crack initiation point differs from the maximum bending strain point, resulting in longer fatigue life.

Key Words : Shape memory effect, Titanium-nickel alloy, Nitrogen, Ion implantation, Superelasticity, Fatigue

1. 緒 言

形状記憶合金 (shape memory alloy, SMA) は, 形状記憶効果 (shape memory effect, SME) や超弾性 (superelasticity, SE) というユニークな特性を示すため, インテリジェント材料として世界中でその応用が期待されている。これらの特性を利用した多くの SMA 素子は繰返し使用される。この場合, SMA の疲労特性は実用において繰返し動作する SMA 素子としての機能特性を評価する上で重要な課題の一つである。SME と SE はマルテンサイト変態に基づいて現れ, 応力, ひずみ, 温度, 時間に依存するため SMA の疲労特性は複雑である。SMA に窒素イオンを注入すると, SMA の熱・力学特性が変化し, 結果として疲労寿命が長くなることが期待される。本研究では, TiNi SMA ワイヤ表面に窒素イオンを注入し, 窒素イオン注入による TiNi SMA ワイヤの引張特性と曲げ疲労特性への影響について明らかにした。

2. 実験方法

2・1 試験片 実験において使用した材料は, (株) 古河テクノマテリアル製の多結晶 Ti-50.85at%Ni 形状記憶合金ワイヤーであり, 室温において超弾性を示す。直径は 0.5 mm, 長さ 80 mm であった。このワイヤーに窒素イオンを注入した。イオン注入に関する詳細な説明は 3 章で説明する。

2・2 実験装置と条件 試験片の変態温度は (株) 島津製作所製の示差走査熱量計 DSC-60 を用い測定した。加熱および冷却速度は 4 K/min であった。引張試験には (株) 島津製作所製の Ez-Graph を用い, 変位は標点間距離 50 mm の伸び計を用い測定した。試験速度は一定ひずみ速度 $d\varepsilon/dt = 1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であり, 周囲環境は室温空気中で行った。曲げ疲労試験には両振り平面曲げ疲労試験機を用いた。イオン注入された中央の位置が最大曲げひずみとなるように試験片を設置し, 試験速度 3.33 Hz, 室温空気中で疲労試験を行った。疲労破断面観察には (株) キーエンス製の動き解析マイクロスコープ VW-6000 を用いた。

3. 変態温度

TiNi SMA ワイヤに対向する 2 方向から 50 keV の加速エネルギーで窒素イオンを注入した (窒素イオン

^{*1} 正員, 愛知工業大学大学院 工学研究科 (〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247)

^{*2} 正員, 愛知工業大学 工学部 機械学科 (〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247)

^{*3} ポーランド科学アカデミー基礎技術研究所 (Pawinskiiego 5B, 02-106, Warsaw, Poland)

E-mail: q11801qq@aitech.ac.jp

注入方向 C_i : 図 4 参照) . 窒素イオン注入量の合計は $5 \times 10^{16} \text{ J/cm}^2$ と $1 \times 10^{18} \text{ J/cm}^2$ であった. 窒素イオン注入なしのワイヤーと窒素イオンを $5 \times 10^{16} \text{ J/cm}^2$ と $1 \times 10^{18} \text{ J/cm}^2$ 注入した 3 種類の SMA ワイヤーについての DSC 曲線を図 1 に示す. 冷却過程において, イオン注入ありのワイヤーでは R 相変態とマルテンサイト変態に基づく 2 つのピークが明瞭に現れるが, イオン注入なしのワイヤーでは, マルテンサイト変態に基づくピークは明瞭には現れない. 加熱過程においてはイオン注入なしのワイヤーでは M 相から R 相, R 相から A 相への逆変態によるピークが現れ, イオン注入ありのワイヤーではピークが 1 つ現れる. イオン注入量が多くなると, マルテンサイト変態終了温度, R 相変態開始と終了温度および逆変態開始と終了温度は高くなる. イオンが注入されるのはワイヤーの表面層のみであるが, イオン注入される間ワイヤーの温度は上昇する. TiNi SMA の形状記憶熱処理を高い温度で行った場合,

変態温度は上昇する. 従って, イオン注入の間, ワイヤーの温度が上昇することにより変態温度が上昇したと考えられる.

4. 引張変形特性

3 種類の SMA ワイヤーについて, 室温における引張試験で得られた応力-ひずみ曲線を図 2 に示す. 図中の S_M , F_M , S_A , F_A はそれぞれ, 応力誘起マルテンサイト変態 (SIMT) 開始と終了点および逆変態開始と終了点を示す. ϵ_M は SIMT 開始ひずみを示し, σ_M は降伏応力を示す. 窒素イオン注入なしの SMA ワイヤーは負荷除荷でヒステリシス曲線を描き SE を示す. 窒素イオン注入量 $5 \times 10^{16} \text{ J/cm}^2$ の SMA ワイヤーは部分超弾性を示し, 窒素イオン注入量 $1 \times 10^{18} \text{ J/cm}^2$ の SMA ワイヤーは SME を示す. 図 1 に示すように, 窒素イオン注入量が多くなると逆変態温度 A_s と A_f は高くなる. 従って, σ_M が減少し, SE の代わりに SME の特性が現れる.

Fig. 1 DSC curves of three kinds of wires with non-implanted, $5 \times 10^{16} \text{ J/cm}^2$ and $1 \times 10^{18} \text{ J/cm}^2$ of nitrogen ion implantation

Fig. 2 Stress-strain curves of three kinds of wires obtained by the tension test at room temperature

Fig. 3 Relationships between the bending strain amplitude and the number of cycles to failure for three kinds of wires obtained by the alternating-plane bending fatigue test

5. 曲げ疲労特性

3 種類の SMA ワイヤーについて、室温における両振り平面曲げ疲労試験で得られた曲げひずみ振幅と破断繰返し数の関係を図 3 に示す。曲げひずみ振幅が大きい場合、疲労寿命は短くなる。曲げひずみ振幅が 4 % の場合、3 種類の SMA ワイヤーの疲労寿命はほぼ同じとなる。曲げひずみ振幅が小さい場合、窒素イオン注入量が多いほど、疲労寿命は長くなる。

3 種類のワイヤーの曲げひずみ振幅 ε_a と破断繰返し数 N_f との関係は両対数グラフにおいて直線で表されるので、 ε_a と N_f との関係は次式で表される。

$$\varepsilon_a N_f^\beta = \alpha \quad (1)$$

ここで、 β と α はそれぞれ $\log \varepsilon_a - \log N_f$ 曲線の傾きと $N_f = 1$ での ε_a の値を表す。それぞれの曲線は $\varepsilon_0 = 4\%$ 、 $N_0 = 4 \times 10^3$ の点を通る。よってその関係は次式で表わすことができる。

$$\left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_0}\right) \cdot \left(\frac{N_f}{N_0}\right)^\beta = 1 \quad (2)$$

式 (2) による 3 種類のワイヤーについての計算結果を Fig. 3 に実線で示す。実験値との比較から疲労寿命曲線は式 (2) でうまく評価できることがわかる。

6. 疲労破断面

疲労試験で得られた SMA ワイヤーの疲労破断面についてマイクロスコプで撮影した写真を図 4 に示す。図 4 において、点 C_i は窒素イオン注入の中心と最大曲

Fig. 4 Microscope photograph of a fracture surface of a wire ion-implanted by $5 \times 10^{16} \text{ J/cm}^2$ dose and 2 % of bending strain amplitude obtained by the fatigue test

げひずみの位置を示す。点 F_c は疲労亀裂の発生位置を示す。疲労亀裂は SMA ワイヤー表面の点 F_c で発生し、中央に向って進展する。小さな疲労亀裂は SMA ワイヤーの両側で観察できるが、ひとつの疲労亀裂が優先的に成長する。扇形の疲労亀裂進展領域が現れた後、最後に不安定破壊が現れる。窒素イオン注入なしの SMA ワイヤーについては、点 F_c と点 C_i が一致し、疲労寿命は短くなる。

7. 結 言

対向する 2 方向から窒素イオンを注入した TiNi SMA ワイヤーについて、イオン注入による引張変形と曲げ疲労特性に対する影響を検討した。得られた結果の要点は下記の通りである。

1. イオン注入量が多くなると、逆変態開始および終了温度は上昇する。
2. イオン注入量に比例して降伏応力が減少し、イオン注入なしの SE に代わって SME が現れる。
3. 大きな曲げひずみ振幅では疲労寿命は短くなる。ひずみ振幅が 4 % の場合、イオン注入の有無にかかわらず全てのワイヤーの疲労寿命は、ほぼ同じになる。ひずみ振幅が小さい場合、イオン注入量が多いほど、疲労寿命は長くなる。
4. 疲労亀裂は SMA ワイヤー表面で発生し、扇形の疲労亀裂進展領域となるように中央に向って進展する。小さなひずみ振幅の領域においてイオン注入量が多い場合、疲労亀裂の発生位置は最大曲げひずみの位置と異なるため、結果として疲労寿命は長くなる。