

平成23年度第3次補正予算戦略的基盤技術高度化支援事業

「高度医療用形状記憶ガイドワイヤーの高性能化に適した
真空熱処理炉の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 国立大学法人大阪大学 接合科学研究所

目 次

第 1 章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

近年、高度な低侵襲医療技術の進展に伴う非開腹手術（治療）の高度化に必要な血管挿入式ガイドワイヤーやステントなどの医療デバイスの縮径化と操作性を向上すべく、現行製品に用いられているTiNi（チタン・ニッケル）系形状記憶合金の内部に、高強度・高剛性を特徴とするカーボンナノチューブ（以下、CNTと記す）あるいは酸化物粒子（TiO₂）を強化第2相として均一に分散し、同時に形状記憶熱処理（溶体化+時効熱処理）により超弾性特性を兼ね備えた高度医療デバイス用TiNi系合金素材の更なる高強度化を実現するための新規な真空熱処理炉を開発する。本事業における具体的な開発目標は次の通りである。

- (1) 高効率で廉価な高周波誘導加熱装置（高真空加熱炉本体の開発）： 昇温速度－真空雰囲気において20分で常温から1200℃まで加熱
- (2) 高速稼動ピストンを用いた炉内真空度の低下防止機構の開発および光センサーとゲートバルブの連動機構による高速開閉式ゲートの開発： ゲート閉鎖時間－0.1秒以下
- (3) プロトタイプ真空熱処理炉の試作および基本性能の検証： 昇温・降温試験，真空度試験，動作試験にて各要求特性を満足すること
- (4) 高強度TiNi焼結合金素材における真空焼入れ熱処理後の特性評価： TiNi焼結合金押出材のプラトー応力－400MPa以上（従来の溶製法で作製した素材と同等以上の強度特性を有する），ヒステリシス試験（ひずみ量8%付与）での回復率：80%以上（同上）

1-2 研究体制

管理業務・研究開発業務：国立大学法人大阪大学・接合科学研究所
近藤勝義教授◎，梅田純子助教，今井久志特任講師

再委託先企業：フルテック株式会社

古田吉雄代表取締役○，古田直吉研究部長，松風恒星研究員

◎総括研究代表者（PL） ○副総括研究代表者（SL）

1-3 成果概要

金属材料の強度・延性を支配する焼入れ熱処理性能の向上と安定化を目指した真空熱処理炉を開発した。本装置の特徴として1300℃付近の高温・高真空雰

囲気からの直接水焼入れ処理を可能とし、その際の材料の酸化現象を抑えるべく、真空度を制御した加熱／焼入れゾーンでの超高速遮蔽機構を開発した。本加熱炉の性能検証に関して、高度医療用デバイスに用いられる TiNi 系形状記憶合金における溶体化・時効熱処理による高強度・高回復率性能を評価した。

具体的には、①高効率で廉価な高周波誘導加熱装置の開発、②炉内真空度の低下防止機構（高速遮蔽機構）の開発、③光センサーとゲートバルブの連動機構による高速開閉式ゲートの開発、④プロトタイプ真空熱処理炉の試作・性能評価、⑤高強度 TiNi 合金を用いた均質化熱処理素材の特性評価といった開発課題を中心に検討を行った。その結果、開発試作した真空熱処理炉の性能およびそれを用いて熱処理を施した TiNi 系合金の特性に関して以下の結論を得た。

(1) 上記①～④の知見をもとに、2機のプロトタイプ真空熱処理炉を試作した。高速昇温が可能で耐久性に優れた新型 SiC 発熱体を併用し、目標昇温速度を超える「12分間で 1,300°Cの昇温加熱」の実現に成功した。また、水焼入れゾーン内での真空度は、目標値を凌ぐ $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ を安定維持でき、焼入れ時に発生する水蒸気の混入抑制用メイン・ゲートバルブにおける遮蔽時間も目標値の 0.1 秒を達成した。さらに、本試作機の商品化に向けて各種 n 増試験、再現性・安定性試験、繰り返し耐久試験を実施した結果、本開発装置は実際の使用環境下において高い信頼性を有することを実証した。

(2) プロトタイプ真空熱処理炉を用いて Ti-Ni 混合素粉末焼結合金に対して高速昇温熱処理プロセスを適用した結果、焼入れ・時効熱処理を施した TiNi 系合金のプラトー応力および回復率を支配する Ti_3Ni_4 化合物の超微細化 (10~20 ナノメートル) とその均一分散化に成功し、その結果、既存の TiNi 系熱処理合金と比較して約 1.3 倍のプラトー応力 (~540MPa) を発現し、その際の回復率は 94~97% と完全な超弾性特性を有することを確認した。また高真空度の維持により TiNi 系合金に含まれる酸素量を一定量以下に保つことで高延性 (破断伸び) の発現を可能とした。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

国立大学法人大阪大学 接合科学研究所 近藤勝義

電話 06-6879-4369 E-mail: kondoh@jwri.osaka-u.ac.jp

第2章 本論一（1）

○高効率で廉価な高周波誘導加熱装置（高周波誘導加熱電源の開発）

従来の熱処理炉体は、抵抗発熱体（ヒーター）に電流を流す抵抗加熱法が主流であるが、本方法では、投入エネルギーに対する被加熱体への入熱の割合（電力交換効率）が従来法に比べて高い。また従来法では、ヒーターからの伝熱による温度上昇に要する時間が長時間になるため、熱処理過程での電力消費量の増加を伴う。さらに、汎用加熱炉として繰返して使用する際、ヒーター表面が顕著に酸化することで経年劣化が進行し、最終的には断線に至るため、消耗品であるヒーターの交換に伴うランニングコストの増加を招く。そこで、これらの問題を解決すべく、本装置開発においては高周波誘導加熱方式を採用することに至った。高周波誘導加熱（以下、RF加熱と呼ぶ）は、比較的高い周波数（数キロ～1メガヘルツ）の電磁界を利用した加熱方法であり、電磁誘導によって生ずる二次電流のジュール熱を利用する。一般に昇温速度が大きく、交換効率も高いために省エネルギー型加熱方式である。また、ヒーター加熱方式のように消耗部分が無く、ランニングコストを抑えることができる。ただし、一般には、RF電源装置が非常に高価格であるため、設備導入時の初期コストが増大する（通常の実験用小型装置は200～400万円程度）。表1-1にヒーター加熱方式と高周波誘導加熱方式の性能比較を示す。

表1-1. ヒーター加熱方式と高周波誘導加熱方式の性能比較表

	ヒーター加熱方式	誘導加熱方式
1. 昇温速度	1～5℃/分	30～150℃/分
2. 使用電力	100%とする	20%
3. 降温速度	10～20℃/分	60～80℃/分
4. 消耗品	ヒーター自体	無し
5. 寿命	短	—（なし）
6. 1日の実験回数（8時間）	2回	20回
7. 電力変換効率	40～60%	97%
8. 最大温度	1200℃	2000℃
9. 初期設備費用	安い	高い
10. スペース	広いスペース	小スペース
11. クリーン度	×	○

そこで、本事業において開発する熱処理炉用高周波電源装置は、コスト削減の観点から自主製作することとし、主体構成部品となる発振回路は既製の電磁調理器に使用されてい廉価な装置を改良して使用した（図 1-1に本電源用電気回路図と試作電源の外観写真を示す）。

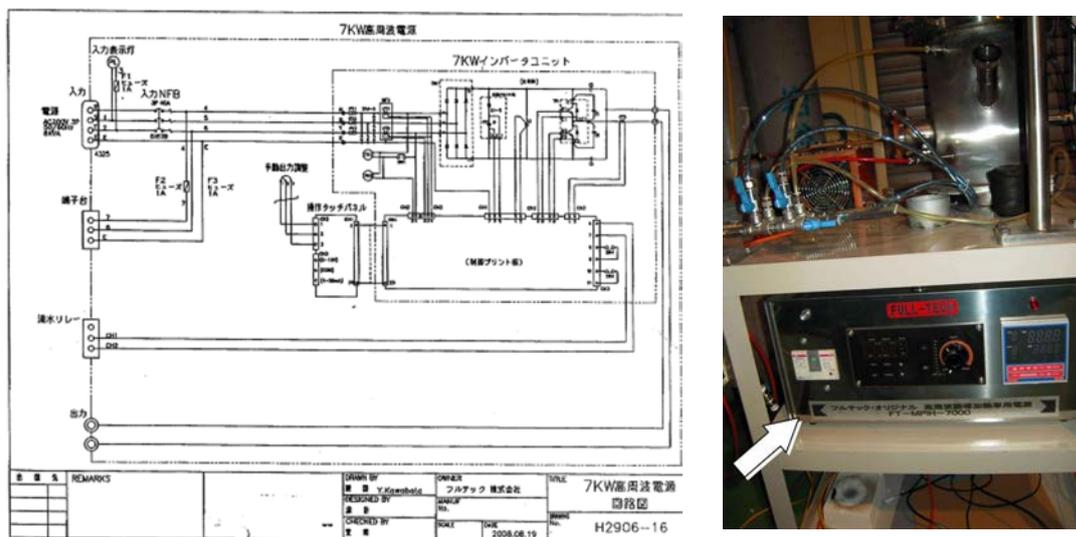


図 1-1. 出力 7 kw 高周波誘導電源用電気回路図と試作電源の外観

試作した高周波加熱電源の昇温性能を評価した結果（概要）を以下に示す。

1. 温度上昇試験方法として、高周波コイル内に円柱状鋼素材（直径 ϕ 40mm，全長 90mm）をセットし，室温から昇温した結果，図 1-2に示すように約 15 分で最終目標温度 1300°Cに達成した（目標：20 分以内で 1200°Cに到達する）。
2. 上記の鋼材試料内部の温度分布計測は，温度設定値を 1200°Cとして実施した。図 1-3に示すように，温度計測用シーズ熱電対（直径 ϕ 1.6mm）を 5 本結束したものを水平方向（試料の全長方向）100mm の長さに対して，左端から右端に移動する方法にて測定を行った。具体的には，1 箇所 15 分間経過後に内部温度が安定したことを確認して測温した。測定前にそれぞれの熱電対固有の偏差値を記録した値を用いて実測値の補正を行った。その結果，いずれの計測位置においても，目標温度値 1200°Cに対して $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲内で管理できることを確認した。
3. 高周波コイルの巻数と出力の値で，最終到達温度および昇温速度は顕著に変化した。この原因として，マッチング係数である Q 値により上記の特性が左右されることが最大の理由であったことから，LCR メーター計にて Q 値の測定を行い，温度変動（ハンチング）しない条件（L 値；35~65 μH ）でコイル巻数の影響を調査した。その結果，以下に示すようにコイル巻数 n は 3

以上であれば、目標設定温度である 1200°C を達成できることを確認し、本開発加熱装置ではコイル巻数 $n = 5$ に設定した。

コイル巻数 n	Q 値	出力	結果温度
2 回	2.0	3 kW	1000°C
3 回	3.0	4 kW	1200°C
5 回	3.5	5 kW	1300°C
6 回	4.0	7 kW	1700°C 以上

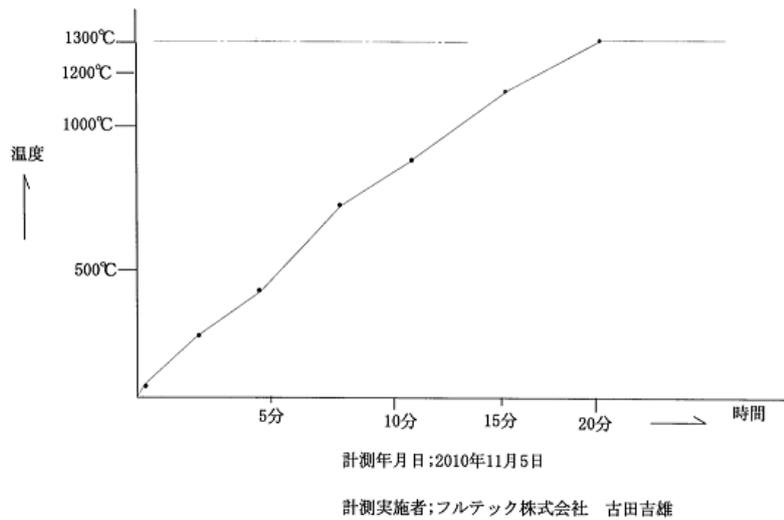


図 1-2. 高周波誘導加熱装置による鋼材の昇温性能試験結果

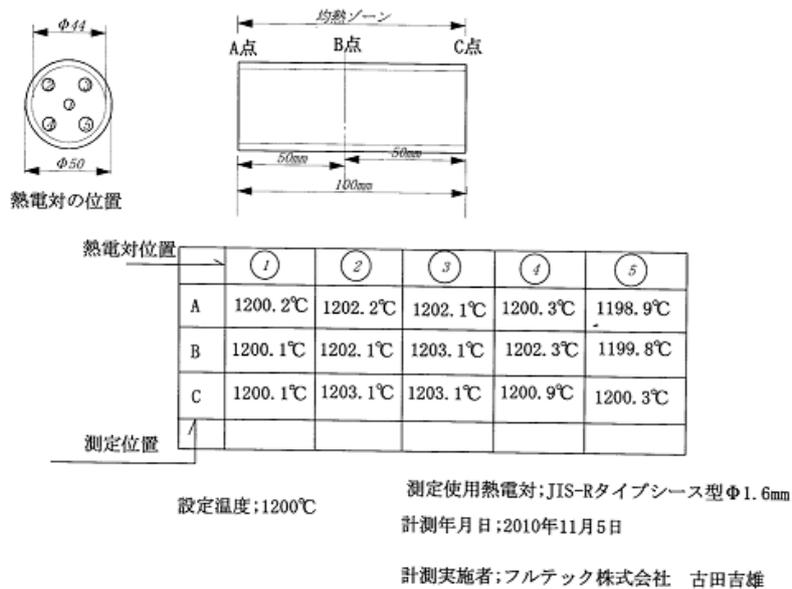
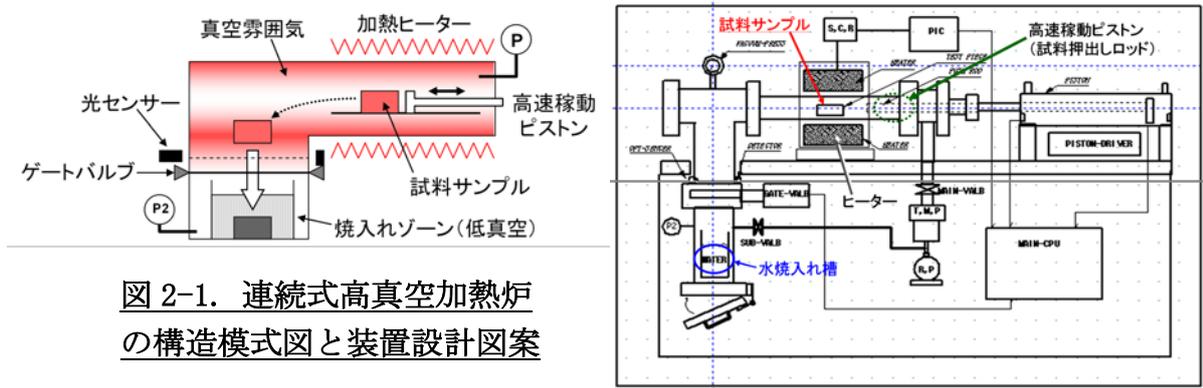


図 1-3. 高周波誘導加熱による鋼材内の温度分布計測結果

第3章 本論一（2）

○高速稼動ピストンを用いた炉内真空度の低下防止機構および光センサーとゲートバルブの連動機構による高速開閉式ゲートの開発（真空加熱炉本体開発）

本事業では、TiNi 系形状記憶合金の溶体化熱処理を行う 1100～1300℃の高温真空雰囲気（真空度 1×10^{-3} Pa 以下）から水焼入れ処理が可能であり、その際に発生する水蒸気による後続の加熱過程での試料の酸化現象を防止できる連続式高真空熱処理炉を開発する。その構造模式図と装置設計図案を 図 2-1 に示す。



真空加熱過程での合金試料の酸化を抑制するため、ターボポンプ（P）によって高真空状態（最大： 1×10^{-3} Pa）を維持したまま、TiNi 合金の均質化熱処理温度で加熱保持する。その後、加熱炉端部から高速稼動ピストンによって試料を押し出す（図中では左側から右方向へ）。焼入れゾーンへと落下した試料が光センサー（点線で示す）を通過した際、その信号によりゲートバルブが瞬時に開く。試料が焼入れ容器に投入した後、直ちにゲートは閉鎖し、同時に焼入れゾーンはロータリーポンプ（P2）によって真空度を調整して低真空状態を維持する。通常、水焼入れ直後に浴槽から水蒸気が発生するため、その水蒸気が加熱炉本体に流入しないようにゲートを閉鎖すると、密閉環境にある焼入れゾーン内の真空度が高まる。その結果、焼入れゾーンに設置した浴槽中の水が更に蒸発し、TiNi 合金の焼入れ性能が低下し、形状記憶特性を得ることが困難となる。よって、焼入れゾーン内は補助ポンプ P2 により低真空状態を維持し、焼入れ浴槽中の水量を安定化することで一定の焼入れ性能が確保でき、TiNi 合金において高い形状記憶特性が得られる。また水蒸気の発生量を抑制することで本装置の長寿命化を図ることができる。

上述した特徴を有する連続式真空加熱炉を実現すべく、①高速稼動ピストンを用いた炉内真空度の低下防止機構の開発、②光センサーとゲートバルブの連動機構による高速開閉式ゲートの開発を主な技術課題として取り組んだ。

高速稼動ピストンに関して、先ずピストン駆動には不純物混入の回避や超寿命化、経済性の観点から空圧制御方式（最大 1.2MPa、圧力／流量可変式）を採

用し、ピストン本体の軽量化のためにアルミ合金を用いた。試作したピストン駆動部の外観写真を図 2-2 に示す。供給する空気圧とピストン稼動速度の関係を調査した結果、図 2-3 に見るように空気圧力を 0.99MPa 以上に設定することで目標のピストン移動時間 0.1 秒を達成できることを確認した。

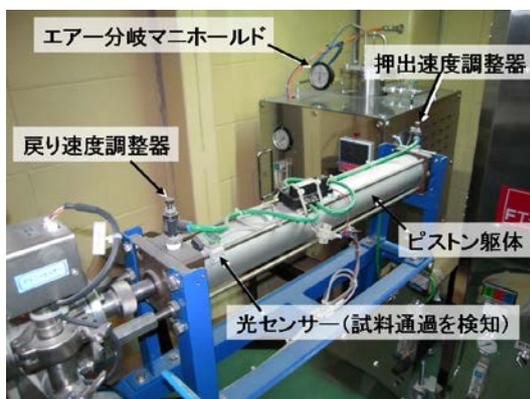


図 2-2. ピストン駆動部の外観写真

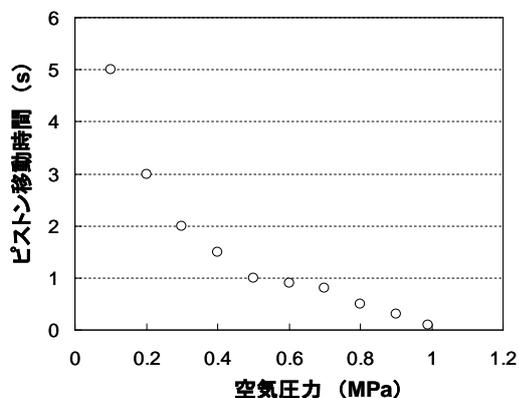


図 2-3. 空圧とピストン移動時間の関係

光センサーとゲートバルブの連動機構を備えた高速開閉式ゲートに関して、強度・耐久性の観点から内部移動弁には SUS316L 材を使用し、ピストンと同様に空気圧制御による開閉機構を採用した。フランジは国際規格 DN-100 タイプとし、ゲートバルブも軽量化のためにアルミ合金製とした。試作品の外観と加熱炉本体へ装着した際の外観写真を図 2-4 に、また試作品での動作実験で得られた空気圧とゲート遮蔽時間の関係を図 2-5 に示す（ピストン本体に設置した光センサー通過からゲート開放までの時間を 0.5 秒以下に調整した）。本装置においては、空気圧力 0.8MPa に管理することでゲートバルブは目標の 0.1 秒程度で遮蔽することを確認した。他方、その際に振動と異音が発生したため、バルブのシール部形状を矩形からリング状に変更することでバルブの滑り抵抗を低減し、これらの問題を解決した。

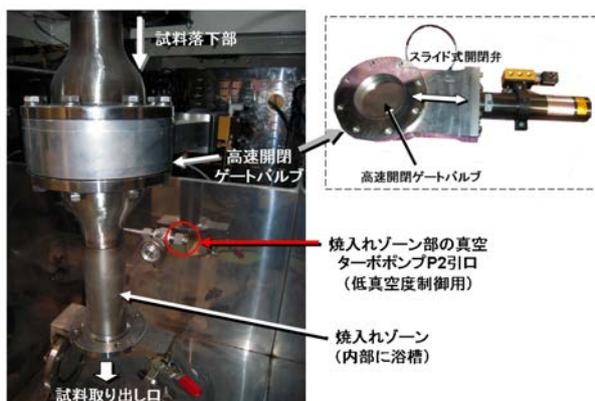


図 2-4. ゲートバルブの外観写真

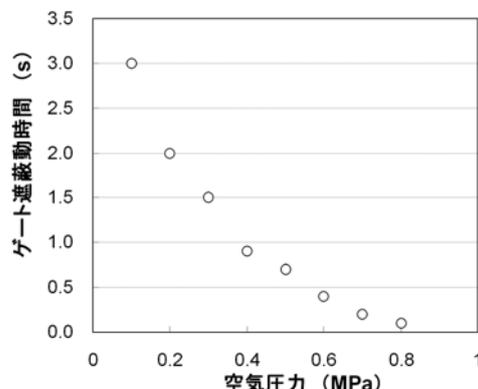


図 2-5. 空圧とバルブ遮蔽時間の関係

上記の高速稼動ピストンおよびゲートバルブの性能を検証すべく、それぞれを真空炉に設置し、TiNi 合金試料を実際に加熱して焼入れ熱処理した際の水蒸気遮断効果を評価した。具体的には、ピストンで試料を押出し、光センサーで感知後に開放したゲートバルブを試料が通過後、直ぐに遮蔽した際の加熱炉本体での水蒸気量（残留 H₂O）と真空度を計測した。なお、測定箇所は、加熱炉本体の長手方向での右側（真空引き側）、中央部、左側（排出部）の3箇所とした。それらの結果を以下に示す。加熱炉中央部において、目標の真空度を満足できることから、熱処理に際しては試料の適正なる設置場所を事前に検討する必要があることを明らかにした。

真空度計測 1

加熱無しの状態での真空度を測定した（ロータリーポンプを使用）

ポート 1（真空引側）	: 1×10^{-1} (Pa)
ポート 2（中央）	: 2×10^{-1} (Pa)
ポート 3（左側）	: 2.5×10^{-1} (Pa)

真空度計測 2

R F 加熱状態直後の真空度を測定した（加熱条件；1000°C×5 分間保持）

ポート 1（真空引側）	: 5×10^{-1} (Pa)
ポート 2（中央）	: 8×10^{-1} (Pa)
ポート 3（左側）	: 8×10^{-1} (Pa)

真空度計測 3

炉芯管を予備加熱後（150°C×2 時間保持）、再び真空度を測定した。

ポート 1（真空引側）	: 6×10^{-2} (Pa)
ポート 2（中央）	: 8×10^{-2} (Pa)
ポート 3（左側）	: 8×10^{-2} (Pa)

また、真空加熱炉本体は、限界点 5×10^2 Pa を超えない真空度を維持・制御することが望ましく、メインバルブの ON-OFF による制御、或いは、メインバルブのオリフィス遮蔽機構（カメラのシャッターのように可変制御）のいずれかが有効と考え、実際に施策して実験的に検討した結果、後者のオリフィス可変式バルブ（NW-25）が真空度維持にはより有効であったことから本方式を採用することとした。

第4章 本論一（3）

○プロトタイプ真空熱処理炉の試作および基本性能の検証： ①昇温・降温試験，②真空度試験，③動作試験にて各要求特性を満足すること

[1] プロトタイプ真空加熱炉の焼入れゾーンでの真空度計測

上述した主要な開発成果（高周波誘導加熱電源，連続式真空加熱・焼入れ構造炉体，試料突出し用高速稼動ピストン，ゲートバルブ遮蔽機構）をもとに，試作したプロトタイプ真空加熱炉の外観を図 3-1に示す．なお，本試作機では，ピラニーPirani 真空計と共に，分圧計として四重極型質量分析計を併用した．

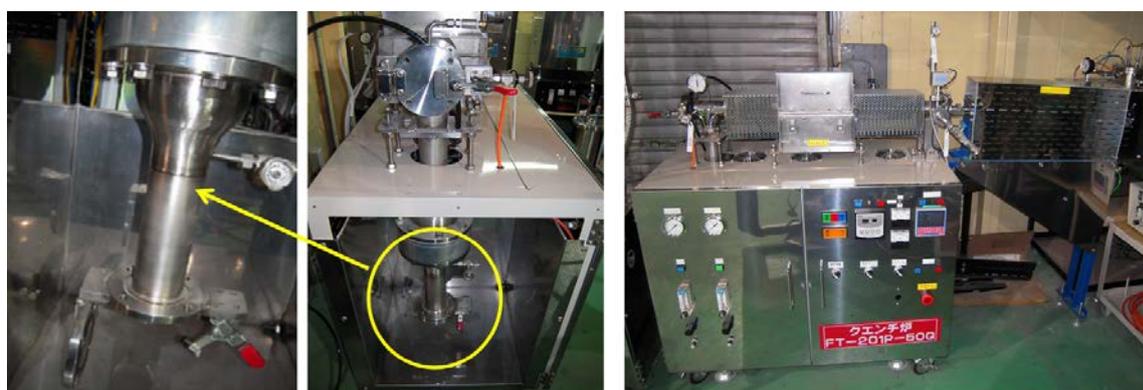


図 3-1. プロトタイプ真空加熱炉の外観写真

本装置では，焼入れ工程において発生する水蒸気による後続の試料表面の酸化防止を目的とした焼入れ加熱ゾーン内の低真空制御機構を開発し，その性能検証を通じて目標の酸化抑制効果（酸素増加量；0.1wt%以下）を検討した．

まず，試作機の焼入れゾーン内での真空度を計測した．直径 ϕ 10mm，全長30mmのTiNi系合金円柱状素材を用いて焼入れ処理を行った結果，加熱ゾーンでの真空度は目標値（ 1×10^{-3} Pa 以下）を十分に満足する $5 \sim 8 \times 10^{-4}$ Pa の真空度を維持でき，良好な性能を有することを実証した．

次に，真空度・温度・圧力などの出力パラメータを同制御系に取り込み，PID制御により焼入れゾーン内の低真空制御を行うために制御回路の改良を試みた．一般に，真空度は圧力範囲に応じて幾つかの状態に区分されるが，本装置で対象とする「低真空領域～中真空領域」においては，気体分子は粘性流から中間流へと変化する．ここでの問題点として，試料の焼入れ槽内に冷却水 H_2O が存在するため，焼入れゾーンを真空状態に制御すると，直ちに水の蒸発が進行する．そこで，真空排気系を分離配置すると共に，真空測定系も個別制御できる機構を採用し，さらに，発生した水蒸発を吸引できる構造も取り入れた．その回路構成を図 3-2に示す．試料の焼入れゾーンには，冷却水槽が設置されており，実験結果からも1000 Pa以下に維持しなければ，冷却水は完全に蒸発する．

初期段階における当該圧力を 1×10^3 Pa に設定し、この状態を一定の期間、維持・制御するためにピラニー真空計 2 の測定出力をコンパレート設定と対比して制御する方式とした。ここで、試料チャンバー内の冷却水（水蒸気）はロータリーポンプにより吸引された際、ピラニー真空計により 1000Pa を超過した際、メインバルブが閉じて真空度を維持でき、また急激な超過に関しては吸入バルブより N_2 が入るシステムから構成されている。それらは P I D 制御により設定圧力に対する入力値（ピラニー真空計）との差に基づいて、各バルブが開閉して最適値を保持する構成とした。水分は微量の真空であっても蒸発するが、上部のトラップフィルターに留まり、下方に向かって流れ落ちることから本装置にてトラップフィルターを上方向に付加した理由はここに有る。

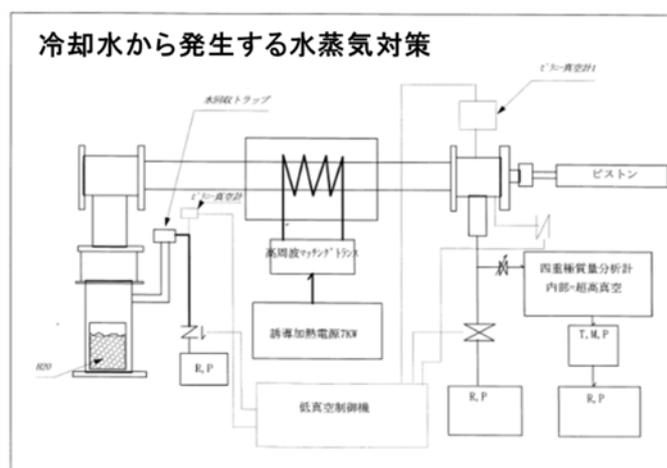


図 3-2. 実作業を想定した水蒸気対策用クエンチングシステム構成

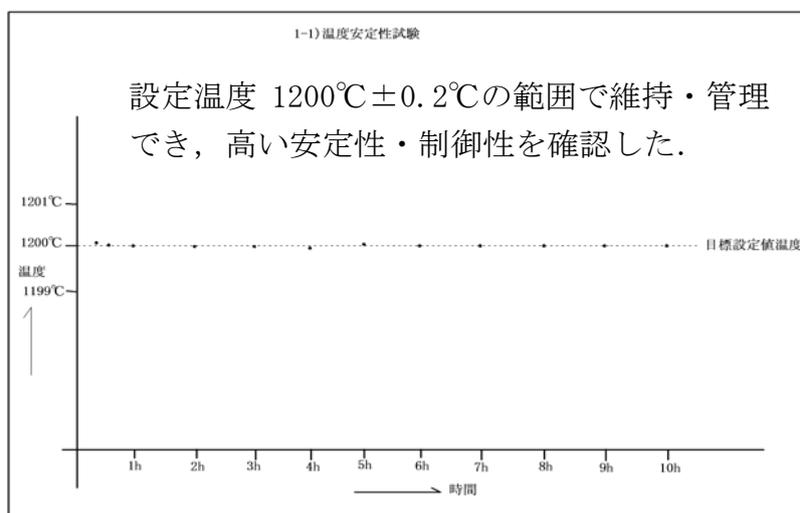
焼入れ試験における真空度計測結果を下表に示す。焼入れ試験における真空度と水の蒸発量の関係を示す計測結果である。真空度が 1×10^3 (Pa) = 1000 Pa までの範囲で有れば、ゾーン内の水蒸気量を抑えつつ、十分な焼入れ効果が得られる。当然ながらシャッター等を開けた場合、0.1 秒であっても瞬間的に蒸気 (H_2O) が確認できるが、焼入れ性能に対してほぼ影響がないことを試料表面近傍の微小硬さ値および X 線回折結果において確認した。

真空度	蒸発量
1×10^5 (Pa)	大気 0%
1×10^4 (Pa)	真空 10%
8×10^3 (Pa)	真空 11%
1×10^3 (Pa)	真空 12.5%

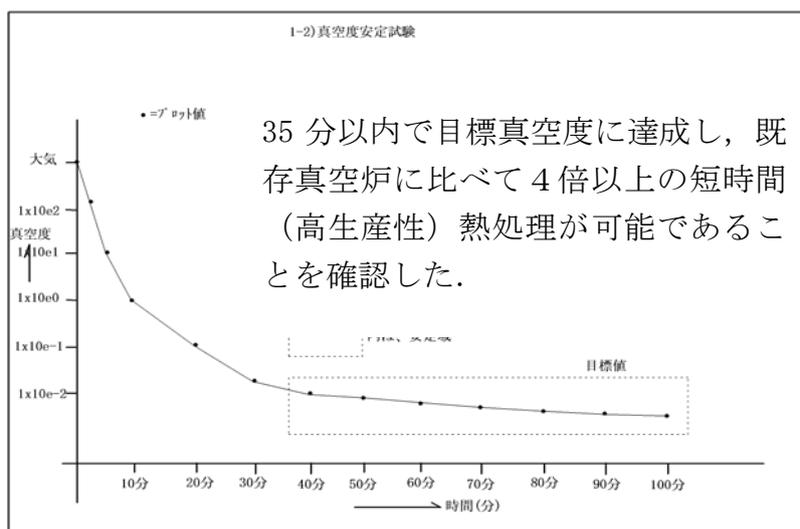
[2] プロトタイプ真空加熱炉の基本性能評価

本試作炉を用いて1) 温度試験－昇温・降温テスト，長さ方向・円周方向での均熱性試験（温度安定性），2) 真空試験－真空到達時間（昇温速度），時間放置漏れ試験，3) 動作機構試験－ピストン作動確認試験，ゲートバルブ作動確認試験，4) 連続焼入れ試験を実施した．詳細は，平成24年度当該事業成果報告書に記載するが，本加熱炉に要求される重要性能である昇温速度に関しては，15分間で1300℃に達成し，また同温度に対して±0.2℃程度のバラツキを抑えることができている，十分に高い制御能力のもとで目標昇温速度を達成した．また本体での連続開閉試験におけるゲートバルブ遮蔽時間も0.1秒以下を維持でき，その結果，焼入れ熱処理後にTiNi合金試料における酸素増加量；0.06～0.08wt%と目標値（0.1wt%以下）を満足する結果となった．

①温度安定性試験



②真空度安定性試験



第5章 本論一（4）

○高強度TiNi焼結合金素材における真空焼入れ熱処理後の特性評価

TiNi系合金は、形状回復（プラトー）応力が大きく、比較的大きな変形（歪量8%）を与えた際でも形状回復が可能といった超弾性特性に加え、繰り返し使用可能で耐食性および生体適合性にも優れる。本合金の用途は多岐にわたり、生活関連分野ではメガネフレームや携帯電話のアンテナ、温度調節機能付き混合水栓のサーモスタット等、医療用途ではインプラントや歯列矯正ワイヤー、ステント等に利用される他、工業・宇宙産業に至るまで幅広く応用されている。

本事業では、上記の特徴を有するTiNi系形状記憶合金の更なる高強度・高延性化を実現することにより、ガイドワイヤーやステントなどを構成する素材の細径化・薄肉化が実現でき、これにより各種医療デバイスの縮径化・小型化が可能となり、低侵襲医療技術の確立に貢献できると期待している。これまでにカーボンナノチューブや酸化チタン微粒子を補強材として添加したTiNi系焼結合金において、強度特性の向上および形状回復率の改善を確認した。他方、TiNi系合金は、溶体化・時効熱処理による Ti_3Ni_4 微粒子の析出現象による力学特性の向上が報告されている。そこで、本事業では、前述の高真空熱処理炉を用いてTiNi合金の酸化現象を抑制しつつ、従来の加熱炉と比較して焼入れ性の顕著な向上を実現し、更なる高強度・高回復率を発現すべく研究開発を進めてきた。

本章では、主要課題である真空焼入れ（溶体化）・時効熱処理後のTiNi焼結合金の特性に関する調査結果と、それに基づく本開発炉の性能評価結果について述べる。まず、TiNi系焼結合金の作製方法として、純Ti粉末と純Ni粉末の混合粉末に対して、補強材である TiO_2 粒子を0.5~1wt%添加した後、得られた混合粉末を真空焼結・熱間押出加工を施して空隙のないTiNi系焼結押出合金を準備した（作製条件の詳細は、平成24年度当該事業成果報告書を参照）。

一般にTiNi合金に対しては、組成・組織の均質化を目的に安定化（均質化）熱処理を施すが、その熱処理温度はTiおよびNi原子の拡散が活発となる高温であることが望ましい反面、 $1117^{\circ}C$ 付近に存在する共晶反応以上の温度で保持した場合、部分的に溶融するために良好な熱処理材が得られない。よって、本研究では、均質化熱処理温度を $1080^{\circ}C$ とした。加熱炉には、本事業で開発試作した真空電気炉を用い、真空雰囲気（約40 Pa）にて昇温速度 $100^{\circ}C/min$ の条件で加熱し、 $1080^{\circ}C$ にて12時間保持した後、 $200^{\circ}C$ 以下になるまで炉内で冷却した。その後、同加熱炉を用いて真空雰囲気中で $1000^{\circ}C$ に昇温・加熱保持（1~4hr）した後、水焼入れ処理を経て $500^{\circ}C$ にて1hrの時効熱処理（アルゴン不活性ガス雰囲気）を行うことで微細な Ti_3Ni_4 粒子を素地中に析出した。得られた焼結合金について、組織観察および引張応力下でのヒステリシス試験（形状記憶特性評価）を実施した。まず、熱処理後の試料に関する走査型電子顕微鏡（SEM）に

よる組織観察結果を図 4-1 に示す。保持時間の増加により析出する Ti_3Ni_4 粒子は長さ 50~100 nm, アスペクト比 8~16 から 100~950 nm, アスペクト比 7~63 へと粗大成長することを確認した。また同一試料のヒステリシス試験結果では, 図 4-2 に見るように Ti_3Ni_4 の成長とともに形状回復挙動が開始する応力 (回復応力) が 150 MPa まで低下 (1hr 加熱保持材の 74 %) し, 残留歪が増加した。

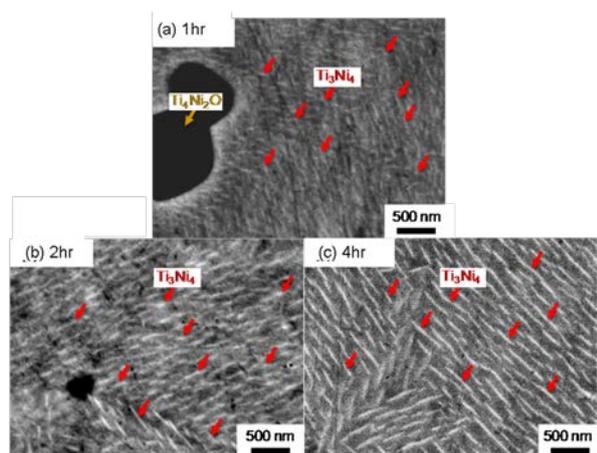


図 4-1. 焼入れ・時効熱処理後の TiNi 系焼結合金の組織観察結果

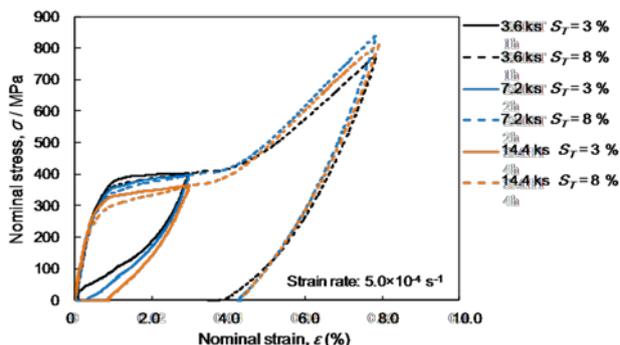


図 4-2 焼入れ・時効熱処理後の TiNi 系焼結合金のヒステリシス試験結果

SEM 観察像より測定した Ti_3Ni_4 粒子の平均粒子間隔, 粒子密度, ならびにヒステリシス試験結果における形状回復率 R を整理した結果を表 4-1 に示す。形状回復率は Ti_3Ni_4 平均粒子間隔 l_p の減少と共に向上することから, 熱処理により Ti_3Ni_4 粒子が析出することで形状記憶特性が改善することを示した。また, プレート領域からの完全形状回復 (超弾性特性) を目指す際の熱処理条件として, 上述の条件 ($500^{\circ}C \times 1hr$) は適切であることを確認した。

表 4-1. Ti_3Ni_4 析出粒子の分散形態と形状記憶特性の関係

Keep time	Mean free path, l_p / nm	Particle density, $\rho_p / \mu m^{-1}$	Recovery ratio, $R(\%)$	
			$S_T = 3\%$	$S_T = 8\%$
3.6 ks	56.2	120.9	99.5	59.6
7.2 ks	70.0	24.75	99.1	47.1
14.4 ks	75.1	17.25	94.8	42.6

以上の結果より, 同一組成の TiNi 合金であっても熱処理後の組織構造の違いにより, 合金の力学特性や形状記憶特性は顕著に異なることが明らかとなった。そこで, 形状記憶熱処理工程における時効熱処理時間が TiNi 合金の析出物の形態 (形状・サイズ) に及ぼす影響を調査すべく, 均質化熱処理 (真空雰囲気 ($40 Pa$), 温度 $1080^{\circ}C$, 保持時間 $12hr \rightarrow$ 炉冷) および溶体化熱処理 ($1000^{\circ}C \times 1hr \rightarrow$

水焼き入れ) を施した TiNi 粉末焼結合金押出材を準備し、温度 500°C、保持時間 0~4hr の条件にて形状記憶 (時効) 熱処理を施した。得られた形状記憶熱処理 TiNi 合金試料に対して、FE-SEM を用いた組織構造解析および常温での引張試験・ヒステリシス試験 (ひずみ速度 $5.0 \times 10^{-4}/s$) を行った結果を図 4-3 および表 4-2 に示す。

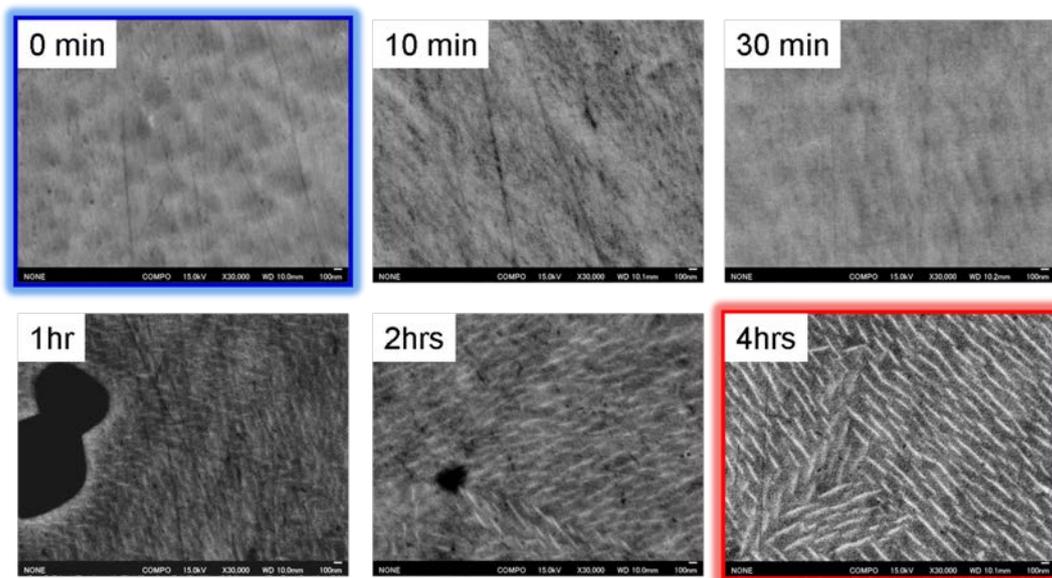


図 4-3. 異なる形状記憶熱処理時間を施した TiNi 合金の組織観察結果

表 4-2. 異なる形状記憶熱処理時間を施した TiNi 合金の形状記憶特性

熱処理条件	プラトー応力 MPa	プラトー歪 %	8% 応力 MPa	UTS MPa	伸び %	形状回復率	
						$S_T = 3\%$	$S_T = 8\%$
溶体化処理後	687	7.5	704	765	13.4	60.4	43.5
500°C-0min	541	5.8	741	1051	16.4	98.1	93.7
500°C-10min	454	5.2	754	1078	14.6	100	96.4
500°C-30min	405	4.4	827	1083	14.8	100	94.6
500°C-1hr	370	4.7	777	1017	13.0	98.9	58.1
500°C-2hr	354	4.4	795	991	11.5	99.1	47.1
500°C-4hr	347	4.1	814	1062	15.7	94.8	42.6
400°C-10min	537	5.3	831	1118	18.0	100	94.2
300°C-1hr	567	5.6	767	987	16.0	97.1	95.5
400°C-1hr	463	4.9	839	1045	9.8	86.2	94.3

短時間の形状記憶熱処理材において、プラトー応力は 454~541MPa、8%歪を付与した際の形状回復率は 93.7~96.4%となり、いずれも従来の TiNi 系合金の特性

を凌駕することが確認できた。その際、形状記憶熱処理における保持時間の増加に伴ってプラトー応力は減少傾向を示し、4hr 保持材は溶体化熱処理材の応力と比較して 347 MPa 減少した。プラトー応力の低下は、形状記憶熱処理による Ti_3Ni_4 ナノ粒子の均一析出に基づき、素地の Ni-rich 化とナノ粒子によるすべり変形の抑制効果が発現したことに起因すると考えられる。このように本開発熱処理炉の特徴である高真空下での高速昇温技術を TiNi 合金に適用することで従来の電気加熱炉では実現し得なかった性能を発現でき、その結果、目標値であるプラトー応力 (400MPa 以上) および回復率 (80%以上) を凌ぐ高強度・高回復率特性の実現に成功した。

以上のように、本事業において開発試作した真空熱処理炉を用い、TiNi 焼結合金が目標とするプラトー応力および形状回復率を発現するための有効な熱処理工程の検討および熱処理条件 (温度・保持時間) の最適化を行った。溶体化・形状記憶熱処理により長さ 50~100 nm, アスペクト比 8~16 の微細な Ti_3Ni_4 析出粒子が均一分散することでプラトー領域における不可逆変形 (滑り) を抑制できた。その結果、形状記憶合金として十分に実用化が可能なプラトー応力 540MPa, プラトー領域からの形状回復率 98.1 %を実現し、要求目標値を達成した (前者の目標値 400MPa 以上, 後者の目標値 80%以上)。また、析出強化理論に基づき、 Ti_3Ni_4 析出粒子の平均粒子間隔が形状回復率に及ぼす影響を定量的に調査・解析した。その結果、本真空熱処理炉を用いて高速昇温熱処理プロセスを適用することで析出ナノ粒子の平均粒子間隔を減少し、均質組織の形成によって TiNi 合金の形状回復率が向上することを明らかにした。

第6章 全体総括

当初の目標である「20分間で1,200℃達成目標」に対して「12分間で1,300℃を達成」することに成功した。また内部雰囲気も、従来のアルゴン、窒素、真空に加えてグリーンガスが使用できる加熱炉構造体を開発し、TiNi合金のみならず、汎用鉄鋼材料やステンレス鋼材などへも適用できる設備仕様とした。焼入れゾーンにおける真空度は、特殊トラップ装着の効果もあり 1×10^2 Paを維持できることを確認した。メインバルブ・ゲートバルブの遮蔽時間も目標値である0.1秒を達成できた。その際に重要課題であったゲートバルブの遮蔽音に対しては1/2にまで低減でき、稼働時における異音は完全に解消でき、製品としての基本性能は全て満足した。さらに、本試作機の商品化に向けて、各種n増試験、再現性・安定性試験、繰り返し耐久試験を実施し、本開発装置は実使用下における高い信頼性を有することを実証した。

今後は、真空熱処理炉の市場調査を行い、適正な販売価格帯を明らかにすることで販売戦略を立案すると共に、大学・公的研究機関などでのモニター性能評価結果を公開し、市場の反応・ニーズを探索した上で2013年6月の販売を計画している。なお、本研究開発事業における特筆すべき成果として、高周波誘導加熱電源と新開発のSiC発熱体の組合せによる超省エネ型電気炉の開発が挙げられるが、これは平成25年度後半に製品化を予定している。また高周波誘導加熱電源は単体の加熱炉として平成25年末～平成26年上半頃の発売予定である。このように当該研究開発事業で得られた成果は、これからのフルテック株式会社における加熱炉・電気炉装置の開発に係る基盤技術として幅広く活用・展開できるものと確信している。