

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5535426号  
(P5535426)

(45) 発行日 平成26年7月2日 (2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日 (2014.5.9)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 F 1/10 (2006.01)

C 2 2 F 1/10 G

C 2 2 C 19/03 (2006.01)

C 2 2 C 19/03 A

C 2 2 F 1/00 (2006.01)

C 2 2 F 1/00 6 O 4

C 2 2 C 14/00 (2006.01)

C 2 2 F 1/00 6 3 O L

C 2 2 F 1/00 6 8 3

請求項の数 23 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-509794 (P2006-509794)  
 (86) (22) 出願日 平成16年4月7日 (2004.4.7)  
 (65) 公表番号 特表2006-525430 (P2006-525430A)  
 (43) 公表日 平成18年11月9日 (2006.11.9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/010758  
 (87) 国際公開番号 W02004/099456  
 (87) 国際公開日 平成16年11月18日 (2004.11.18)  
 審査請求日 平成19年4月2日 (2007.4.2)  
 (31) 優先権主張番号 10/427, 783  
 (32) 優先日 平成15年5月1日 (2003.5.1)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 501187033  
 エイティーアイ・プロパティーズ・インコ  
 ーポレーテッド  
 アメリカ合衆国オレゴン州97321-0  
 580, アルバニー, ノース・イースト・  
 オールド・セーレム・ロード 1600  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100101373  
 弁理士 竹内 茂雄  
 (74) 代理人 100118902  
 弁理士 山本 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル-チタン形状記憶合金を加工する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所望のオーステナイト変態温度を提供するために、50超～55原子%のニッケルを含む  
 ニッケル-チタン合金を加工する方法であって：

前記所望のオーステナイト変態温度を選択することと；

前記ニッケル-チタン合金を500～800の温度で少なくとも24時間熱加工して、  
 前記合金のT<sub>i</sub>N<sub>i</sub>相中の固溶体中のニッケルの量を調節し、その結果、前記ニッケル-  
 チタン合金を熱加工する間に安定なオーステナイト変態温度に達するようにすることと；  
 を含む方法において、

前記安定なオーステナイト変態温度は前記所望のオーステナイト変態温度に等しく、

前記ニッケル-チタン合金は、前記ニッケル-チタン合金を熱加工する間に固溶限度に  
 達するのに十分なニッケルを含み、そして

熱加工後に実現される前記ニッケル-チタン合金のオーステナイト開始 (A<sub>s</sub>) 温度が  
 -26～58の範囲であり、熱加工後に実現される前記オーステナイト完了 (A<sub>f</sub>)  
 温度が-21～64の範囲であり、そして熱加工後に実現される前記ニッケル-チタン  
 合金のオーステナイト開始 (A<sub>s</sub>) またはオーステナイト完了 (A<sub>f</sub>) 温度のうちの少な  
 くとも1つが、前記ニッケル-チタン合金を同じ条件下でさらに8時間加工した時に10

を超えて逸脱しない場合に、前記ニッケル-チタン合金のオーステナイト変態温度は、  
 安定なオーステナイト変態温度である、  
 方法。

10

20

## 【請求項 2】

前記ニッケル - チタン合金を熱加工することは、前記ニッケル - チタン合金を等温時効することを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記ニッケル - チタン合金は 500 ~ 800 の温度で等温時効される、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記ニッケル - チタン合金を熱加工することは、前記ニッケル - チタン合金を少なくとも 2 時間等温時効することを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記ニッケル - チタン合金を熱加工することは、前記ニッケル - チタン合金を 600 ~ 800 の範囲の第 1 の時効温度で時効することと、それに続いて前記ニッケル - チタン合金を 500 ~ 600 の範囲の第 2 の時効温度で時効することと、を含み、前記第 1 の時効温度は前記第 2 の時効温度よりも高く、総時効時間が少なくとも 24 時間である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記ニッケル - チタン合金は、前記第 2 の時効温度での時効の間に前記安定なオーステナイト変態温度に達する、請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

所望のオーステナイト変態温度を提供するために、ニッケル - チタン合金を加工する方法であって：

50 超 ~ 55 原子%のニッケルを含む前記ニッケル - チタン合金を選択することと；

前記所望のオーステナイト変態温度を選択することと；

選択したニッケル - チタン合金を 500 ~ 800 の温度で少なくとも 24 時間熱加工して、前記合金の Ti/Ni 相中の固溶体中のニッケルの量を調節し、その結果、前記選択したニッケル - チタン合金を熱加工する間に安定なオーステナイト変態温度に達するようにすることと；を含み、

前記安定なオーステナイト変態温度は前記所望のオーステナイト変態温度に等しく、

前記選択したニッケル - チタン合金は、前記選択したニッケル - チタン合金を熱加工する間に固溶限度に達するのに十分なニッケルを含み、そして

熱加工後に実現される前記ニッケル - チタン合金のオーステナイト開始 ( $A_s$ ) 温度が -26 ~ 58 の範囲であり、熱加工後に実現される前記オーステナイト完了 ( $A_f$ ) 温度が -21 ~ 64 の範囲であり、そして熱加工後に実現される前記ニッケル - チタン合金のオーステナイト開始 ( $A_s$ ) またはオーステナイト完了 ( $A_f$ ) 温度のうちの少なくとも 1 つが、前記ニッケル - チタン合金を同じ条件下でさらに 8 時間加工した時に 10 を超えて逸脱しない場合に、前記ニッケル - チタン合金のオーステナイト変態温度は、安定なオーステナイト変態温度である、方法。

## 【請求項 8】

所望のオーステナイト変態温度を実現するために、50 超 ~ 55 原子%のニッケルを含む異なる組成を有する 2 つのニッケル - チタン合金を加工する方法であって：

前記所望のオーステナイト変態温度を選択することと；

前記 2 つのニッケル - チタン合金に同一の熱加工を施し、その結果、熱加工後に、前記 2 つのニッケル - チタン合金は安定なオーステナイト変態温度を有するようにすることと、ここで前記熱加工が 500 ~ 800 の温度で少なくとも 24 時間等温時効するものである；を含み、

前記安定なオーステナイト変態温度は前記所望のオーステナイト変態温度に等しく、そして

熱加工後に実現される前記ニッケル - チタン合金のオーステナイト開始 ( $A_s$ ) 温度が -26 ~ 58 の範囲であり、熱加工後に実現される前記オーステナイト完了 ( $A_f$ )

10

20

30

40

50

温度が  $-21 \sim 64$  の範囲であり、そして熱加工後に実現される前記 2 つのニッケル - チタン合金のオーステナイト開始 ( $A_s$ ) またはオーステナイト完了 ( $A_f$ ) 温度のうちの少なくとも 1 つが、前記 2 つのニッケル - チタン合金を同じ条件下でさらに 8 時間加工した時に 10 を超えて逸脱しない場合に、前記 2 つのニッケル - チタン合金のオーステナイト変態温度は、安定なオーステナイト変態温度である、方法。

【請求項 9】

前記 2 つのニッケル - チタン合金は、熱加工する間に固溶限度に達するのに十分なニッケルを含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記 2 つのニッケル - チタン合金を熱加工することは、前記少なくとも 2 つのニッケル - チタン合金を等温時効することを含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

前記 2 つのニッケル - チタン合金を熱加工することは、前記 2 つのニッケル - チタン合金を  $600 \sim 800$  の範囲の第 1 の時効温度で時効することと、それに続いて前記 2 つのニッケル - チタン合金を  $500 \sim 600$  の範囲の第 2 の時効温度で時効することと、を含み、前記第 1 の時効温度は前記第 2 の時効温度よりも高く、総時効時間が少なくとも 24 時間である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記 2 つのニッケル - チタン合金は、前記第 2 の時効温度での時効の間に前記安定なオーステナイト変態温度に達する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

各領域が所望のオーステナイト変態温度を有するように、 $50$  超  $\sim 55$  原子%のニッケルを含む異なる組成の領域を有するニッケル - チタン合金を  $500 \sim 800$  の温度で少なくとも 24 時間加工する方法であって：

2 つのニッケル - チタン合金を熱加工して、前記 2 つのニッケル - チタン合金の各領域中の TiNi 相中の固溶体中のニッケルの量を調節することを含む方法において、

前記 2 つのニッケル - チタン合金を熱加工した後に、前記 2 つのニッケル - チタン合金の前記領域の各々は、前記所望のオーステナイト変態温度に等しい安定なオーステナイト変態温度を有し、そして

熱加工後に実現される前記ニッケル - チタン合金のオーステナイト開始 ( $A_s$ ) 温度が  $-26 \sim 58$  の範囲であり、熱加工後に実現される前記オーステナイト完了 ( $A_f$ ) 温度が  $-21 \sim 64$  の範囲であり、そして熱加工後に実現される前記 2 つのニッケル - チタン合金のオーステナイト開始 ( $A_s$ ) またはオーステナイト完了 ( $A_f$ ) 温度のうちの少なくとも 1 つが、前記 2 つのニッケル - チタン合金を同じ条件下でさらに 8 時間加工した時に 10 を超えて逸脱しない場合に、前記 2 つのニッケル - チタン合金のオーステナイト変態温度は、安定なオーステナイト変態温度である、方法。

【請求項 14】

前記 2 つのニッケル - チタン合金を熱加工することは、前記 2 つのニッケル - チタン合金を等温時効することを含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記 2 つのニッケル - チタン合金を熱加工することは、前記 2 つのニッケル - チタン合金を  $600 \sim 800$  の範囲の第 1 の時効温度で時効することと、それに続いて前記 2 つのニッケル - チタン合金を  $500 \sim 600$  の範囲の第 2 の時効温度で時効することと、を含み、前記第 1 の時効温度は前記第 2 の時効温度よりも高く、総時効時間が少なくとも 24 時間である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

前記 2 つのニッケル - チタン合金は、前記第 2 の時効温度での時効の間に前記安定なオーステナイト変態温度に達する、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

所望のオーステナイト変態温度範囲を実現するために、50超～55原子%のニッケルを含むニッケル - チタン合金を加工する方法であって：

前記ニッケル - チタン合金を炉中500 ～ 800 の範囲にわたる温度で少なくとも24時間等温時効することを含む方法において、等温時効後に実現される前記ニッケル - チタン合金のオーステナイト開始 ( $A_s$ ) 温度が - 26 ～ 58 の範囲であり、等温時効後に実現される前記オーステナイト完了 ( $A_f$ ) 温度が - 21 ～ 64 の範囲であり、そして時効後に、前記ニッケル - チタン合金は10 以下のオーステナイト変態温度範囲を有する、方法。

## 【請求項 18】

時効後に前記オーステナイト変態温度範囲は6 以下である、請求項17に記載の方法。

## 【請求項 19】

各領域が所望のオーステナイト変態温度範囲を有するように、50超～55原子%のニッケルを含む異なる組成の領域を有する2つのニッケル - チタン合金を500 ～ 800 の温度で少なくとも24時間加工する方法であって：

前記2つのニッケル - チタン合金を等温時効して、前記2つのニッケル - チタン合金の各領域中のTiNi相中の固溶体中のニッケルの量を調節することを含む方法において、等温時効後に実現される前記ニッケル - チタン合金のオーステナイト開始 ( $A_s$ ) 温度が - 26 ～ 58 の範囲であり、等温時効後に実現される前記オーステナイト完了 ( $A_f$ ) 温度が - 21 ～ 64 の範囲であり、そして前記2つのニッケル - チタン合金を等温時効した後に、前記2つのニッケル - チタン合金の前記領域の各々は10 以下のオーステナイト変態温度範囲を有する、方法。

## 【請求項 20】

時効後に前記オーステナイト変態温度範囲は6 以下である、請求項19に記載の方法。

## 【請求項 21】

所望のオーステナイト変態温度範囲を実現するために、50超～55原子%のニッケルを含むニッケル - チタン合金を加工する方法であって：

前記ニッケル - チタン合金を炉中600 ～ 800 の範囲の第1の時効温度で時効して、安定なオーステナイト変態温度を実現することと：

前記ニッケル - チタン合金を前記第1の時効温度とは異なる500 ～ 600 の範囲の第2の時効温度で時効することと；を含む方法において、総時効時間が少なくとも24時間であり、時効後に実現される前記ニッケル - チタン合金のオーステナイト開始 ( $A_s$ ) 温度が - 26 ～ 58 の範囲であり、時効後に実現される前記オーステナイト完了 ( $A_f$ ) 温度が - 21 ～ 64 の範囲であり、そして前記第2の時効温度で時効した後に、前記ニッケル - チタン合金は10 以下のオーステナイト変態温度範囲を有する、方法。

## 【請求項 22】

前記第2の時効温度は前記第1の時効温度よりも低い、請求項21に記載の方法。

## 【請求項 23】

前記ニッケル - チタン合金を前記第2の時効温度で時効した後に実現されるオーステナイト変態温度範囲は、前記ニッケル - チタン合金を前記第1の時効温度で時効した後に実現されるオーステナイト変態温度範囲よりも大きい、請求項21に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の様々な態様は一般に、ニッケル - チタン合金を加工する方法に関する。より詳細には、本発明の特定の態様は、ニッケル - チタン合金を熱加工して、合金のオーステナイト変態温度及び/または変態温度範囲を予測可能に調節することに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

等原子 (equiatomic) 及び近等原子 (near-equiatomic) ニッケル - チタン合金は、“

10

20

30

40

50

形状記憶”及び“超弾性”特性の両方を有することが周知である。特に、一般に“ニチノール”合金と呼ばれるこうした合金は、合金のマルテンサイト開始（または“ $M_s$ ”）温度未満の温度に冷却した時に、母相（一般に、オーステナイト相と呼ばれる）から少なくとも1つのマルテンサイト相へのマルテンサイト変態を受けることが周知である。この変態は、合金のマルテンサイト完了（すなわち“ $M_f$ ”）温度に冷却した時に完了する。さらに、材料をそのオーステナイト完了（すなわち“ $A_f$ ”）温度を超える温度に加熱した場合に、変態は可逆的である。この可逆的なマルテンサイト変態は、合金の形状記憶特性を生じる。例えば、ニッケル - チタン合金は、オーステナイト相にある間に（すなわち、合金のオーステナイト完了温度すなわち $A_f$ を超えると）第1の形状へと形成されることができ、それに続いて $M_f$ 未満の温度に冷却され、第2の形状へと形成される。材料が合金の $A_s$ （すなわち、オーステナイトへの転移が始まる温度すなわちオーステナイト開始温度）未満に留まる限りは、合金は第2の形状を保持しよう。しかしながら、合金を $A_f$ を超える温度に加熱した場合、合金は第1の形状に戻る。

#### 【0003】

オーステナイトとマルテンサイト相との間の変態はまた、ニッケル - チタン合金の“超弾性”特性を生じる。ニッケル - チタン合金を $M_s$ を超える温度で歪ませた場合に、合金は、オーステナイト相からマルテンサイト相へのひずみ誘起変態を受け得る。この変態は、転位の発生無しに双晶型境界（twinned boundary）の移動によってマルテンサイト相が変形する能力と組み合わせ、塑性（すなわち、永久に）変形すること無しにニッケル - チタン合金が弾性変形によって多量の歪みエネルギーを吸収することを可能にする。歪みを除去した場合に、合金はほぼ完全にその歪んでいない状態に戻ることができる。

#### 【0004】

ニッケル - チタン合金及び他の形状記憶合金の類のない特性を工業的に利用する能力は、こうした変態が起きる温度、すなわち、合金の $A_s$ 及び $A_f$ 、及び $M_s$ 及び $M_f$ 、並びにこうした変態が起きる温度の範囲に相当の程度に依存する。しかしながら、二元ニッケル - チタン合金系において、合金の変態温度は組成に大きく依存することが観察された。すなわち、例えば、ニッケル - チタン合金の $M_s$ 温度は、組成の1原子%の変化につき100Kを超えて変化し得ることが観察された。K. Otsuka and T. Kakeshia, "Science and Technology of Shape-Memory Alloys : New Developements," MRS Bulletin, Feb. 2002, at pages 91-100を参照されたい。

#### 【0005】

さらに、当業者であれば了解できるように、予測できる変態温度を実現するために必要なニッケル - チタン合金の厳密な組成制御は、実現するのが極めて困難である。例えば、典型的なニッケル - チタン加工において所望の変態温度を実現するために、ニッケル - チタンインゴットまたはピレットを鋳込んだ後に、インゴットの変態温度を測定しなければならない。変態温度が所望の変態温度ではない場合、インゴットを再溶解し、合金化することによって、インゴットの組成を調節しなければならない。さらに、インゴットが組成的に偏析している（compositionally segregated）場合（例えば、凝固の間に起きることがある）、インゴットにわたって幾つかの領域の変態温度を測定しなければならない。各領域における変態温度を調節しなければならない。所望の変態温度を実現するまでこのプロセスを繰り返さなければならない。当業者であれば了解できるように、組成を制御することによって変態温度を制御するこのような方法は、多くの時間を要し、高コストである。本明細書において使用する“（単数または複数の）変態温度”という用語は、一般に、上記に検討した変態温度のいずれをも指すが、“（単数または複数の）オーステナイト変態温度”という用語は、特に断らない限り、合金のオーステナイト開始（ $A_s$ ）またはオーステナイト完了（ $A_f$ ）温度のうちの少なくとも1つを指す。

#### 【0006】

熱加工を使用してニッケル - チタン合金の変態温度を一般に上昇させるかまたは低下させる方法は、当分野において周知である。例えば、Flomenblit et al.に付与された米国特許第5,882,444号は、ニッケル - チタン合金を、オーステナイト相であると推測される

10

20

30

40

50

形状へと形成することと、次に450 ~ 550 で0.5 ~ 2.0時間加熱することによって合金をポリゴニゼーションすることと、合金を600 ~ 800 で2 ~ 50分間溶体化処理することと、最後に約350 ~ 500 で約0 ~ 2.5時間時効することと、を含む二方向形状記憶合金のための記憶処理を開示している。Flomenblit et al.によれば、この処理の後に、合金は、10 ~ 60 の範囲にわたる $A_f$ 及び1 ~ 5 の変態温度範囲(すなわち、 $A_f - A_s$ )を有するはずである。その後、合金を約350 ~ 500 の温度で時効することによって、合金の $A_f$ を上昇させてよい。他に、合金を約510 ~ 800 の温度で溶体化処理して、合金の $A_f$ を低下させてよい。Flomenblit et al.第3欄、第47 ~ 53行を参照されたい。

【0007】

Pelton et al.に付与された米国特許第5,843,244号は、合金を形状固定するためにさらに温度を超えかつ合金の固溶限度線温度未満の温度に構成要素を10分間以下さらして、合金の $A_f$ を低下させることによって、ニッケル-チタン合金から形成した構成要素を処理して、合金の $A_f$ を低下させる方法を開示している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、所望のオーステナイト変態温度及び/またはオーステナイト変態温度範囲を実現するために、ニッケル-チタン合金のオーステナイト変態温度及び/またはオーステナイト変態温度範囲を予測可能に制御する効果的な方法に対する必要が、依然として存在する。さらに、様々なニッケル含量を有するニッケル-チタン合金のオーステナイト変態温度及びオーステナイト変態温度範囲を予測可能に制御する方法に対する必要が、依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の態様は、所望のオーステナイト変態温度を実現するためにニッケル-チタン合金を加工する方法を提供する。例えば、所望のオーステナイト変態温度を提供するために、50超 ~ 55原子%のニッケルを含むニッケル-チタン合金を加工する一つの非限定的な方法は、所望のオーステナイト変態温度を選択することと、ニッケル-チタン合金を熱加工して、合金のTiNi相中の固溶体中のニッケルの量を調節し、その結果、ニッケル-チタン合金を熱加工する間に安定なオーステナイト変態温度に達するようにすることと、を含み、ここで、安定なオーステナイト変態温度は所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい。

【0010】

所望のオーステナイト変態温度を提供するために、ニッケル-チタン合金を加工する別の非限定的な方法は、50超 ~ 55原子%のニッケルを含むニッケル-チタン合金を選択することと、所望のオーステナイト変態温度を選択することと、選択したニッケル-チタン合金を熱加工して、合金のTiNi相中の固溶体中のニッケルの量を調節し、その結果、選択したニッケル-チタン合金を熱加工する間に安定なオーステナイト変態温度に達するようにすることと、を含み、安定なオーステナイト変態温度は所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しく、ここで、選択したニッケル-チタン合金は、選択したニッケル-チタン合金を熱加工する間に固溶限度(solid solubility limit)に達するのに十分なニッケルを含む。

【0011】

所望のオーステナイト変態温度を実現するために、50超 ~ 55原子%のニッケルを含む様々な組成を有する2つ以上のニッケル-チタン合金を加工するさらに別の非限定的な方法は、所望のオーステナイト変態温度を選択することと、ニッケル-チタン合金に同様の熱加工を施し、その結果、熱加工後に、ニッケル-チタン合金は安定なオーステナイト変態温度を有するようにすることと、を含み、安定なオーステナイト変態温度は所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 2 】

各領域が所望のオーステナイト変態温度を有するように、50超～55原子%のニッケルを含む様々な組成の領域を含むニッケル - チタン合金を加工する別の非限定的な方法は、ニッケル - チタン合金を熱加工して、ニッケル - チタン合金の各領域中の合金の T i N i 相中の固溶体中のニッケルの量を調節することを含み、ここで、ニッケル - チタン合金を熱加工した後に、ニッケル - チタン合金の領域の各々は、所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい安定なオーステナイト変態温度を有する。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の態様はまた、所望のオーステナイト変態温度範囲を実現するためにニッケル - チタン合金を加工する方法を提供する。例えば、所望のオーステナイト転移温度範囲を実現するために、50超～55原子%のニッケルを含むニッケル - チタン合金を加工する一つの非限定的な方法は、ニッケル - チタン合金を炉中500 ～ 800 の範囲にわたる温度で少なくとも2時間等温時効する ( isothermally aging ) ことを含み、ここで、時効後に、ニッケル - チタン合金はオーステナイト変態温度範囲15 以下を有する。

10

## 【 0 0 1 4 】

各領域が所望のオーステナイト変態温度範囲を有するように、50超～55原子%のニッケルを含む様々な組成の領域を含むニッケル - チタン合金を加工する別の非限定的な方法は、ニッケル - チタン合金を等温時効して、ニッケル - チタン合金の各領域中の合金の T i N i 相中の固溶体中のニッケルの量を調節することを含み、ここで、ニッケル - チタン合金を等温時効した後に、ニッケル - チタン合金の領域の各々はオーステナイト変態温度範囲15 以下を有する。

20

## 【 0 0 1 5 】

所望のオーステナイト変態温度範囲を実現するために、50超～55原子%のニッケルを含むニッケル - チタン合金を加工するさらに別の非限定的な方法は、ニッケル - チタン合金を炉中第1の時効温度で等温時効して、安定なオーステナイト変態温度を実現することと、ニッケル - チタン合金を第1の時効温度とは異なる第2の時効温度で等温時効することと、を含み、ここで、第2の時効温度で時効した後に、ニッケル - チタン合金は所望の変態温度範囲に本質的に等しいオーステナイト変態温度範囲を有する。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の様々な態様は、図面と共に読むことでより良く理解されよう。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 7 】

先に検討したように、典型的には、バルクニッケル - チタン合金のオーステナイト変態温度を、合金の組成を調節することによって調節する。しかしながら、ニッケル - チタン合金のオーステナイト変態温度は小さな組成変化に敏感なので、組成によってオーステナイト変態温度を制御する試みは、多くの時間を要し、高コストであることが判明した。さらに、バルク合金が組成的に偏析している場合 (例えば、凝固の間に起き得る)、合金のオーステナイト変態温度を調節することは、多数の組成調節を必要とする。それに反して、本発明の様々な態様に従ってニッケル - チタン合金を加工する方法は、組成調節の必要無しに所望のオーステナイト変態温度及び/またはオーステナイト変態温度範囲を実現するためにニッケル - チタン合金のオーステナイト変態温度及び/またはオーステナイト変態温度範囲を予測可能に制御する効果的な方法を提供する際に有利となり得る。さらに、本発明の様々な態様に従う方法は、例えば、バルク合金が組成的に偏析している場合にまたは異なる合金を同時に加工する場合に、様々なニッケル含量を有するニッケル - チタン合金のオーステナイト変態温度及び/またはオーステナイト変態温度範囲を予測可能に制御する効果的な方法を提供する際に有利となり得る。本発明の特定の態様に従ってニッケル - チタン合金を加工する方法の他の利点は、合金の増大した引張強さ及び硬さを含むことができる。

40

## 【 0 0 1 8 】

ニッケル - チタン合金を比較的に短時間高温にさらすことによってニッケル - チタン合

50

金の  $A_s$  及び  $A_f$  を一般に調節できることは、当業者であれば了解されよう。例えば、ニッケルに富んだ析出物の形成を引き起こすのに十分な温度に合金をさらす場合、合金の変態温度は一般に上昇しよう。それに反して、ニッケルに富んだ析出物を溶解させるのに十分な温度に合金をさらす場合（すなわち、ニッケルが  $TiNi$  相中の固溶体に入る）、合金の変態温度は一般に低下しよう。

#### 【0019】

しかしながら、熱加工の間のオーステナイト変態温度の上昇または低下の程度は、合金の初期  $A_s$  及び  $A_f$ 、合金の全組成、並びに時間及びさらす温度が挙げられるがこれらに限定されるものではない幾つかのファクターに依存しようということが本願発明者によって観察された。例えば、ここから図1を参照すると、2つのニッケル-チタン合金（1つは55原子%のニッケルを含み（黒丸及び四角によって表す）、他のものは52原子%のニッケルを含む（白丸及び四角によって表す））に関するオーステナイト変態温度（ $A_s$  及び  $A_f$ ）対675 での時効時間のプロットが示される。図1のプロットから了解されるように、こうした合金を2時間時効した場合に、両方の合金の  $A_s$  及び  $A_f$  は、時効時間の増大と共にかなり変化する。しかしながら、約24時間の時効後に、時効時間の増大に伴う両方の合金の  $A_s$ （図1に四角によって表す）及び  $A_f$ （図1に丸によって表す）の変化は比較的に小さい。例えば、216時間の時効後に、オーステナイト変態温度は、24時間の時効後に観察されるオーステナイト変態温度からごくわずかに変動する。すなわち、こうした合金を675 で約24時間時効した後に、安定なオーステナイト変態温度（ $A_s$  及び  $A_f$  の両方）が実現するようである。本明細書において使用する“安定なオーステナイト変態温度”という用語は、熱加工後に実現されるニッケル-チタン合金のオーステナイト開始（ $A_s$ ）またはオーステナイト完了（ $A_f$ ）温度のうちの少なくとも1つは、ニッケル-チタン合金を同じ条件下でさらに8時間熱加工した時に10 以下逸脱することを意味する。

#### 【0020】

例えば、本明細書において限定するものではないが、55原子%ニッケル合金（“55原子%Ni”）を675 で24時間時効した後に、ニッケル-チタン合金は約-12 の  $A_s$  を有し、52原子%ニッケル合金（“52原子%Ni”）は約-18 の  $A_s$  を有する。55原子%Ni合金を675 で24時間時効した後に、ニッケル-チタン合金は約-9 の  $A_f$  を有し、52原子%Ni合金は約-14 の  $A_f$  を有する。こうした合金を216時間675 で時効した場合に、個々の合金の  $A_s$  も  $A_f$  も、24時間時効した後に観察される合金の  $A_s$  または  $A_f$  から10 を超えて逸脱しない。この特定の非限定的な例においては、216時間675 で時効した後に、個々の合金の  $A_s$  及び  $A_f$  は、24時間675 で時効した後に観察される合金の  $A_s$  及び  $A_f$  から約5 未満逸脱する。

#### 【0021】

下記により詳細に検討するように、また、任意の特定の理論によって束縛されることを意図するものではないが、本願発明者は、2時間時効した後の合金の  $A_s$  及び  $A_f$  の変化は主として、この比較的短時間の熱加工の間にこうした合金内部の組成平衡または近平衡条件を実現する能力が無いことに帰することができると考えている。従って、図1のプロットから了解されるように、非平衡熱加工を使用して、一般に合金のオーステナイト変態温度を上昇させる（または低下させる）ことができるが、これは、所望のオーステナイト変態温度を実現するために合金のオーステナイト変態温度に対して予測できる調節を行う際に特に有用というわけではない。

#### 【0022】

再度図1を参照すると、合金を約24時間未満時効した場合に、合金のオーステナイト変態温度は組成に依存することが分かる。例えば、2時間675 で時効した後に、55原子%Ni合金の  $A_s$  は、52原子%Ni合金の  $A_s$  よりも約27 高く；55原子%Ni合金の  $A_f$  は、52原子%Ni合金の  $A_f$  よりも約30 高い。6時間675 の時効の後でさえも、55原子%Ni合金の  $A_s$  は、52原子%Ni合金の  $A_s$  よりも約19 高く；一方、55原子%Ni合金の  $A_f$  は、52原子%Ni合金の  $A_f$  よりも約21 高い。しか



しながら、約 24 時間 675 で時効した後に、55 原子% Ni 合金の  $A_s$  と 52 原子% Ni 合金のものととの間の差は劇的に減少し、両方の合金の  $A_f$  の差も同様である。本明細書において限定するものではないが、この特定の例においては、24 時間 675 で時効した後に、2つの合金の間のオーステナイト開始温度の差は約 6 のみであり、一方、2つの合金の間のオーステナイト完了温度の差は約 5 である。

#### 【0023】

従って、こうした2つの合金を約 24 時間 675 で時効した後に実現されるオーステナイト変態温度は、合金の全組成とは無関係なようである。本明細書において使用する“全組成とは無関係”という用語は、熱加工後に、ニッケル - チタン合金のオーステナイト開始 ( $A_s$ ) またはオーステナイト完了 ( $A_f$ ) 温度のうちの少なくとも1つは、同様に加工され、熱加工の間に固溶限度に達するのに十分なニッケルを有する任意の他のニッケル - チタン合金から 10 以内であることを意味し、これは、下記により詳細に検討する通りである。

10

#### 【0024】

従って、図1のプロットから了解されるように、比較的に短時間の熱加工を使用して、ニッケル - チタン合金のオーステナイト変態温度を一般に移動させる（すなわち、一般にオーステナイト変態温度を上昇させるかまたは低下させる）ことができるが、これは、合金の全組成とは無関係な所望のオーステナイト変態温度を実現するためにニッケル - チタン合金のオーステナイト変態温度に対して予測できる調節を行う際に特に有用というわけではない。

20

#### 【0025】

先に検討したように、本願発明者は、比較的に短時間の熱加工に関連する変化は主として、熱加工の間に合金内部に実現される非平衡条件に帰することができると考えている。しかしながら、本願発明者は、ニッケル - チタン合金を熱加工して合金内部の組成平衡または近平衡条件を実現することによって、予測できかつ安定な変態温度、特にオーステナイト変態温度を実現できることを観察した。より詳細には、熱加工温度でニッケル - チタン合金が Ti-Ni 相中のニッケルの固溶限度（下記に検討する）に達するのに十分なニッケルを有するならば、ニッケル - チタン合金を熱加工して、材料を熱加工する温度に特徴的な安定なオーステナイト変態温度を実現できることが本願発明者によって観察された。任意の特定の理論によって束縛されることを意図するものでも、本発明を限定することを意図するものでもないが、与えられた温度でニッケル - チタン合金を熱加工した後に観察される安定なオーステナイト変態温度は、熱加工温度での Ti-Ni 相中の固溶体中のニッケルの平衡または近平衡量に特徴的であると考えられる。

30

#### 【0026】

本明細書において限定するものではないが、二元ニッケル - チタン合金においては、Ti-Ni 相中の安定な固溶体中に存在し得るニッケルの最大量が温度と共に変化することは、当業者であれば認識できよう。すなわち、Ti-Ni 相中のニッケルの固溶限度は温度と共に変化する。本明細書において使用する“固溶限度”という用語は、与えられた温度で Ti-Ni 相中に保持されるニッケルの最大量を意味する。すなわち、固溶限度は、与えられた温度で Ti-Ni 相中の固溶体中に存在し得るニッケルの平衡量である。例えば、本明細書において限定するものではないが、当業者であれば理解できるように、一般に、Ti-Ni 相中のニッケルの固溶限度は、Ti-Ni 平衡状態図において Ti-Ni 及び Ti-Ni + Ti-Ni<sub>3</sub> の相領域を分離する固溶限度線によって与えられる。ASM Materials Engineering Dictionary, J. R. Davis, ed. ASM International, 1992 at page 432（本明細書において参考のために特に引用する）を参照されたい。1つの Ti-Ni 状態図の非限定的な例は、K. Otsuka and T. Kakeshia at page 96に示される。しかしながら、Ti-Ni 相中のニッケルの固溶限度を決定する他の方法は、当業者には明白であろう。

40

#### 【0027】

また、与えられた温度で Ti-Ni 相中のニッケルの量が Ti-Ni 相中のニッケルの固溶限度を超える（すなわち、Ti-Ni 相はニッケルで過飽和されている）場合、ニッケルは

50

溶液から析出して、1つ以上のニッケルに富んだ析出物を形成し、それによって過飽和を軽減する傾向があることは、当業者であれば了解できよう。しかしながら、Ti-Ni系中の拡散速度は遅くなり得るので、過飽和は瞬間的には軽減されない。むしろ、これは合金中の平衡条件に達するためにかなりの時間を要し得る。反対に、与えられた温度でTi-Ni相中のニッケルの量が固溶限度未満である場合、ニッケルは、固溶限度に達するまでTi-Ni相中に拡散しよう。やはり、これは合金中の平衡条件に達するためにかなりの時間を要し得る。

#### 【0028】

さらに、ニッケルがTi-Ni相から析出して、ニッケルに富んだ析出物を形成する場合、合金全体にわたって分布するニッケル析出物の存在が理由となって、合金の硬さ及び極限引張強さの両方を増大させることができる。この強度の増大は一般に、“時効硬化”または“析出硬化”と呼ばれる。ASM Materials Engineering Dictionary at page 339を参照されたい。

#### 【0029】

先に検討したように、ニッケル-チタン合金の変態温度は、合金の組成によって強く影響される。特に、ニッケル-チタン合金のTi-Ni相中の溶液中のニッケルの量は、合金の変態温度に強く影響することが観察された。例えば、ニッケル-チタン合金のM<sub>s</sub>は、合金のTi-Ni相中の固溶体中のニッケルの量の増大と共に一般に低下しようが、ニッケル-チタン合金のM<sub>s</sub>は、合金のTi-Ni相中の固溶体中のニッケルの量の減少と共に一般に上昇しようということが観察された。R. J. Wasilewski et al., "Homogeneity Range and the Martensitic Transformation in TiNi," Metallurgical Transactions, Vol. 2, January 1971 at pages 229-238を参照されたい。

#### 【0030】

しかしながら、任意の特定の理論によって束縛されることを意図するものではないが、本願発明者は、合金の全組成にかかわらず、与えられた温度でニッケルの平衡または近平衡量がニッケル-チタン合金のTi-Ni相中の固溶体中に存在する場合に、合金は与えられた温度に特徴的な安定なオーステナイト変態温度を有するだろうと考えている。すなわち、与えられた熱加工温度で合金のTi-Ni相中のニッケルの固溶限度に達するのに十分なニッケルがニッケル-チタン合金中に存在する限りは、熱加工温度で合金のTi-Ni相中の固溶体中のニッケルの平衡または近平衡量を実現するために合金を特定の熱加工温度で熱加工した後に、全てのニッケル-チタン合金は本質的に同じオーステナイト変態温度を有するはずである。従って、ニッケル-チタン合金を熱加工した後に達する安定なオーステナイト変態温度は、特定の熱加工温度での合金のTi-Ni相中の固溶体中のニッケルの平衡または近平衡量に特徴的である。

#### 【0031】

従って、本明細書において限定するものではないが、与えられた温度でニッケル-チタン合金のTi-Ni相中の固溶体中のニッケルの量が平衡量（すなわち固溶限度）に近づくにつれて、この温度での追加の熱加工によって合金のオーステナイト変態温度の変動はより少なくなるはずである。すなわち、合金内部の組成平衡または近平衡条件に特徴的な安定なオーステナイト変態温度が観察されよう。

#### 【0032】

また、熱加工後に合金を過度にゆっくりと室温に冷却した場合、熱加工の間に実現された平衡または近平衡条件は失われ得ることは、当業者であれば了解できよう。従って、ニッケル-チタン合金を熱加工後に十分に迅速に冷却して、熱加工の間に実現された平衡または近平衡条件を保持することが一般に望ましい。例えば、合金を熱加工した後に、合金を空冷、液体焼入れ、または空気焼入れすることができる。

#### 【0033】

ここから図2を参照すると、様々な量のニッケルを含む2つのニッケル-チタン合金に関する安定なオーステナイト変態温度対時効温度のプロットが示される。2つのニッケル-チタン合金を、示した温度で約24時間等温時効して、安定なオーステナイト変態温度

を実現した。上記に検討したように、安定な変態温度は、熱加工温度での合金の  $T_{iNi}$  相中の固溶体中のニッケルの平衡または近平衡量に特徴的である。

【0034】

さらに、図2のプロットから了解されるように、所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい安定なオーステナイト変態温度に関連させた熱加工温度を選択し、次にこの温度でニッケル - チタン合金を熱加工して、安定なオーステナイト変態温度を実現することによって、ニッケル - チタン合金を熱加工して、所望のオーステナイト変態温度を実現することが可能である。与えられた熱加工温度に対する安定なオーステナイト変態温度は容易に決定できる（例えば、等温時効の検討によって）ので、ニッケル - チタン合金を熱加工して合金内部の組成平衡または近平衡条件を実現することによって、ニッケル - チタン合金の  $A_s$  及び  $A_f$  を予測可能に調節することが可能である。加えて、選択した熱加工温度で合金のニッケル含量が固溶限度に達するのに十分である限りは、実現される安定なオーステナイト変態温度は、合金の全組成とは無関係であろう。変態温度に関して本明細書において使用する“本質的に等しい”という用語は、変態温度が互いから10以内またはより小さいことを意味する。従って、必要ではないが、互いに本質的に等しい変態温度は互いに等しいことがある。

10

【0035】

本発明の様々な非限定的な態様をここから説明する。本発明の特定の態様に従う方法は、様々なニッケル - チタン合金系、並びに小さな組成変化に敏感な特性を有する他の合金系と共に利用することができるが、明瞭にするために、本発明の態様を二元ニッケル - チタン合金系に関連して説明してきたことは、当業者であれば理解できよう。本明細書において限定するものではないが、本発明の特定の態様に従う方法は、少なくとも1つの他の合金元素と共にニッケル及びチタンを含む二元、三元の、及び四元合金系を加工する際に有用と考えられる。例えば、本発明の様々な態様において有用と考えられる三元ニッケル - チタン合金系としては、ニッケル - チタン - ハフニウム；ニッケル - チタン - 銅；及びニッケル - チタン - 鉄合金系が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0036】

本発明の一つの非限定的な態様においては、50超～55原子%のニッケルを含むニッケル - チタン合金を熱加工して、所望のオーステナイト変態温度を提供する。より詳細には、本発明のこの態様によれば、本方法は、所望のオーステナイト変態温度を選択することと、ニッケル - チタン合金を熱加工して、合金の  $T_{iNi}$  相中の固溶体中のニッケルの量を調節し、その結果、所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい安定なオーステナイト変態温度に熱加工の間に達するようにすることと、を含む。さらに、上記に検討したように、熱加工温度でニッケル - チタン合金中に存在するニッケルの量が固溶限度に達するのに十分である限りは、実現されるオーステナイト変態温度は合金の全組成とは無関係となり得る。加えて、必要ではないが、この非限定的な態様によれば、所望のオーステナイト変態温度は約100～約100の範囲にわたることができる。

30

【0037】

本明細書において限定することを意図するものではないが、50原子%以下のニッケルを含むニッケル - チタン合金のオーステナイト変態温度に熱加工が及ぼす影響は、工業的に有用であるには小さすぎると考えられる一方、55原子%を超えるニッケルを有するニッケル - チタン合金は、工業的加工には脆すぎると考えられる。しかしながら、ニッケル - チタン合金が55原子%を超えるニッケルを含むことが望ましい特定の用途は、当業者であれば認識できよう。このような場合には、55原子%を超えるニッケルを含む合金を、本発明の様々な態様と共に利用してよい。理論的には、最高約75原子%までのニッケルを含む合金（すなわち、 $T_{iNi} + T_{iNi_3}$ の相領域内部）は本発明の様々な態様に従って加工できるはずである；しかしながら、このような高ニッケル合金を熱加工するために必要とする時間、並びにこうした高ニッケル合金の脆い性質は、これを大部分の工業的用途に適さないものにする。

40

【0038】

50

本発明に従って所望のオーステナイト変態温度を提供するために、ニッケル - チタン合金を加工する方法の別の非限定的な態様は、50超～55原子%のニッケルを含むニッケル - チタン合金を選択することと、所望のオーステナイト変態温度を選択することと、選択したニッケル - チタン合金を熱加工して、合金のTiNi相中の固溶体中のニッケルの量を調節し、その結果、熱加工の間に安定なオーステナイト変態温度に達するようにすることと、を含み、安定なオーステナイト変態温度は所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい。この非限定的な態様によれば、選択したニッケル - チタン合金は、熱加工の間に固溶限度に達するのに十分なニッケルを含む。さらに、この非限定的な態様によれば、安定なオーステナイト変態温度は合金の全組成とは無関係となり得る。加えて、必要ではないが、この非限定的な態様に従う所望のオーステナイト変態温度は約 - 100 ～ 約 100 の範囲にわたることができる。

10

#### 【0039】

本発明の別の非限定的な態様においては、様々な組成を有し、50超～55原子%のニッケルを含む2つ以上のニッケル - チタン合金を加工し、その結果、合金は所望のオーステナイト変態温度を有するようにする。この非限定的な態様によれば、本方法は、所望のオーステナイト変態温度を選択することと、ニッケル - チタン合金に同様の熱加工を施し、その結果、熱加工後に、ニッケル - チタン合金は所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい安定なオーステナイト変態温度を有するようにすることと、を含む。先に検討したように、熱加工の間にニッケル - チタン合金が固溶限度に達するのに十分なニッケルを有する限りは、合金の安定なオーステナイト変態温度は合金の全組成とは無関係であろう。さらに、必要ではないが、この非限定的な態様によれば、所望のオーステナイト変態温度は約 - 100 ～ 約 100 の範囲にわたることができる。本明細書において使用する“同様の熱加工”という用語は、ニッケル - チタン合金を一緒に加工するかまたは別個に加工するが、同じかまたは同様の加工パラメータを使用することを意味する。

20

#### 【0040】

先に検討したように、ニッケル - チタン合金の凝固の間に、合金は組成的に偏析し得る。典型的には、このような組成的偏析は、合金全体にわたって様々な変態温度を生じ得る。これは一般に、均一なオーステナイト変態温度を実現するために個々の組成調節を行うことを必要とする。当業者であれば了解できるように、これは、合金に対して複雑な組成調節を行うことを必要とする。しかしながら、本発明の様々な態様に従って組成的に偏析しているニッケル - チタン合金を熱加工することによって、このような複雑な組成調節の必要無しに合金全体にわたって均一なオーステナイト変態温度を実現できることが本願発明者によって見い出された。

30

#### 【0041】

従って、本発明の特定の態様は、各領域が所望の変態温度を有するように、50超～55原子%のニッケルを含む様々な組成の領域を含むニッケル - チタン合金を加工する方法を提供する。特に、本方法は、ニッケル - チタン合金を熱加工して、ニッケル - チタン合金の各領域中のTiNi相中の固溶体中のニッケルの量を調節し、その結果、ニッケル - チタン合金を熱加工した後に、ニッケル - チタン合金の領域の各々は、所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい安定なオーステナイト変態温度を有するようにすることを含む。

40

#### 【0042】

先に検討したように、ニッケルに富んだ析出物を形成するためのTiNi相中の固溶体からのニッケルの析出は、析出硬化によってニッケル - チタン合金の強度を増大させることができる。従って、熱加工の間にニッケルに富んだ析出物を形成する本発明の特定の態様においては、熱加工されたニッケル - チタン合金は、熱加工の前の合金と比較して、有利に、増大した引張強さ及び/または増大した硬さを有することができる。

#### 【0043】

前述の本発明の非限定的な態様に従ってニッケル - チタン合金を熱加工する適切な非限定的な方法をここから検討する。本発明の様々な態様に従ってニッケル - チタン合金を熱

50

加工する方法としては、等温時効処理、多段または段階時効処理、及び制御冷却処理が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本明細書において使用する“等温時効”という用語は、合金を炉中一定の炉の温度である時間保持することを意味する。しかしながら、装置による制限が理由となって、炉の温度における小さな変動が等温時効処理の間に起き得ることは、当業者であれば了解されよう。

【0044】

例えば、本発明の特定の態様においては、ニッケル - チタン合金を熱加工することは、ニッケル - チタン合金を等温時効することを含む。先に検討したように、ニッケル - チタン合金を熱加工する温度は所望のオーステナイト変態温度に依存しよう。従って、例えば、ニッケル - チタン合金を熱加工することがニッケル - チタン合金を等温時効することを含む本発明の特定の非限定的な態様においては、等温時効温度は500 ~ 800 の範囲にわたることができる。

10

【0045】

本明細書において限定するものではないが、約500 未満の温度で等温時効することを本発明の様々な態様に従って利用できるが、約500 未満の時効温度で平衡または近平衡条件を実現するために必要とする時間は一般に、多くの工業的用途のために有用であるには長すぎると考えられる。さらに、約800 を超える温度で等温時効することを本発明の様々な態様に従って利用できる；しかしながら、約800 を超える温度で時効したニッケルに富んだ合金は、多くの工業的用途において有用であるためには脆すぎる傾向がある。しかしながら、約500 未満または約800 を超える温度で時効することが有用となり得る用途は、当業者であれば認識できよう。従って、本発明の態様は、約500 未満または約800 を超える温度でニッケル - チタン合金を熱加工することを予測している。

20

【0046】

安定なオーステナイト変態温度を実現するために必要とする等温時効処理の持続時間は、部分的には、合金の形状（または断面積）（すなわち、棒、ワイヤ、スラブ等）、時効温度、並びに合金の全ニッケル含量に依存して変化しようということは、当業者であれば了解されよう。例えば、本明細書において限定するものではないが、極細ニッケル - チタンワイヤ（すなわち、直径約0.03インチ未満を有するワイヤ）またはニッケル - チタン箔を熱加工する場合、少なくとも2時間の等温時効時間を本発明の態様に従って利用できる。より大きな断面を有する合金を等温時効する場合、時効時間は2時間を超えることができ、24時間以上としてよい。同様に、より小さな断面を有する合金を熱加工する場合、等温時効は2時間未満とすることができる。

30

【0047】

さらに、ニッケル - チタン合金の全組成が熱加工温度での固溶限度と比較して非常にニッケルに富んでいる場合及び/または比較的低い熱加工温度を用いて所望のオーステナイト変態温度を実現する場合、安定なオーステナイト変態温度を実現するために必要とする時間は、幾つかの工業的用途にとって望ましいものよりも長くなり得る。しかしながら、非常にニッケルに富んだ合金において及び/または低い熱加工温度で、安定なオーステナイト変態温度を実現するために必要とする時間は、下記に説明するように多段熱加工を用いることによって低減できることが、本願発明者らによって見いだされた。

40

【0048】

特に、本発明の特定の態様によれば、ニッケル - チタン合金を熱加工して、所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい安定なオーステナイト変態温度を実現することは、ニッケル - チタン合金を第1の時効温度で時効することと、それに続いてニッケル - チタン合金を第2の時効温度で時効することと、を含み、ここで、第1の時効温度は第2の時効温度よりも高い。この態様によれば、上記に詳細に説明したように所望のオーステナイト変態温度を実現するように、第2の時効温度を選択する。すなわち、第2の時効温度で時効した後に、合金は、所望の変態温度に本質的に等しく、第2の時効温度での合金内部の組成平衡または近平衡条件に特徴的な安定なオーステナイト変態温度を有しよう。

50

## 【 0 0 4 9 】

任意の特定の理論によって束縛されることを意図するものではないが、第 2 の時効温度よりも高いが合金の固溶限度線温度未満である第 1 の時効温度を選択して、合金内部のニッケルの初期拡散速度を増大させる。その後、ニッケル - チタン合金を第 2 の時効温度で時効して、所望の変態温度に本質的に等しい安定なオーステナイト変態温度を有することによって、所望のオーステナイト変態温度が実現する。必要ではないが、第 2 の時効温度で時効した後に、ニッケル - チタン合金は  $TiNi$  相中の固溶体中のニッケルの平衡量を有し得る。

## 【 0 0 5 0 】

ここから図 3 を参照すると、2 段時効プロセスを使用して時効した 2 つのニッケル - チタン合金に関するオーステナイト変態温度対時効時間のプロットが示される。プロットに示さないが、566 での時効の前に、両方の合金を約 24 時間 675 で時効して、合金中のニッケルの初期拡散速度を増大させた。その後、図 3 のプロットによって示すように、両方の合金を 566 で時効した。図 3 のプロットから了解されるように、約 72 時間後に、合金の全組成とは無関係な安定な  $A_s$  及び  $A_f$  温度が実現される。それに反して、1 段時効プロセスにおいて合金を等温時効したとしたら（すなわち、566 のみで）、この温度での比較的到低いニッケル拡散及び比較的に高いニッケル含量が理由となって、安定な変態温度を実現するためには 72 時間を超える時効時間が必要となっただろう。

## 【 0 0 5 1 】

本発明の特定の態様に従う 2 段時効プロセスの一つの非限定的な例においては、ニッケル - チタン合金を 600 ~ 800 の範囲にわたる第 1 の時効温度で等温時効し、それに続いて 500 ~ 600 の範囲にわたるより低い第 2 の時効温度で時効する。さらに、必要ではないが、ニッケル - チタン合金を第 1 の時効温度で少なくとも 2 時間及び第 2 の時効温度で少なくとも 2 時間時効できる。先に検討したように、この態様によれば、第 2 の時効温度での時効の間に、安定なオーステナイト変態温度が実現される。

## 【 0 0 5 2 】

また、ニッケル - チタン合金の過剰のニッケル含量が減少するにつれて、ニッケルに富んだ析出物の核生成のための推進力もまた減少することは、当業者であれば了解できよう。さらに、所望のオーステナイト変態温度を実現するために、合金を合金のほぼ固溶限度線温度で熱加工する予定である場合、熱加工の間のニッケルに富んだ析出物の核生成のための推進力及び速度はかなり低いだろう。従って、所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい安定なオーステナイト変態温度を実現するために必要とする時間は、幾つかの工業的用途にとって望ましいものよりも長くなり得る。しかしながら、2 段熱加工を用いることによって、安定なオーステナイト変態温度を実現するために必要とする時間は低減できることが、本願発明者らによって見い出された。特に、本発明の特定の態様によれば、ニッケル - チタン合金を熱加工して、所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい安定なオーステナイト変態温度を実現することは、ニッケル - チタン合金を第 1 の時効温度で時効することと、それに続いてニッケル - チタン合金を第 2 の時効温度で時効することと、を含み、ここで、第 1 の時効温度は第 2 の時効温度よりも低い。

## 【 0 0 5 3 】

任意の特定の理論によって束縛されることを意図するものではないが、過飽和  $TiNi$  相からのニッケルに富んだ析出物の均質核生成のための推進力は、合金の温度を合金の固溶限度線温度未満の温度に低下させる、すなわち、合金の固溶限度線温度未満に過冷却することによって増大できることは、当業者であれば了解できよう。従って、所望の変態温度を実現するために必要とする時効温度よりも低い第 1 の時効温度を利用することによって、ニッケルに富んだ析出物の核生成の速度を増大させることができる。しかしながら、一旦核が第 1 の時効温度で生じたら、時効温度を上昇させると、ニッケルの拡散による析出物の成長はより急速に起きよう。従って、ニッケル - チタン合金を第 1 の時効温度で時効した後に、ニッケル - チタン合金を第 1 の時効温度よりも高い第 2 の時効温度で時効できる。より詳細には、第 2 の時効温度を選択し、その結果、第 2 の時効温度での時効の間

10

20

30

40

50

に達する安定なオーステナイト変態温度は、所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しいようにする。

【 0 0 5 4 】

第 2 の時効温度よりも低い第 1 の時効温度を使用した 2 段階時効プロセスを用いることによって、所望のオーステナイト変態温度に本質的に等しい安定なオーステナイト変態温度を実現するために必要とする総時効時間を低減できることが観察された。本発明のこの態様に従う 2 段階時効プロセスの一つの態様の特定の非限定例においては、ニッケル - チタン合金を 5 0 0 ~ 6 0 0 の範囲にわたる第 1 の時効温度で等温時効し、それに続いて 6 0 0 ~ 8 0 0 の範囲にわたる第 2 の時効温度で時効する。さらに、必要ではないが、ニッケル - チタン合金を第 1 の時効温度で少なくとも 2 時間及び第 2 の時効温度で少なくとも 2 時間時効できる。先に検討したように、この態様によれば、第 2 の時効温度での時効の間に、安定なオーステナイト変態温度が実現される。

【 0 0 5 5 】

所望の変態温度範囲を実現するためにニッケル - チタン合金を加工する方法をここから検討する。先に検討したように、形状記憶合金の有用性は、合金の変態温度、並びに変態温度範囲に依存する。本明細書において使用する“変態温度範囲”という用語は、与えられた合金の与えられた相変態の場合の、開始と完了温度との間の差（すなわち、 $A_f - A_s$  または  $M_s - M_f$ ）を意味する。本明細書において使用する“オーステナイト変態温度範囲”という用語は、与えられた合金の  $A_s$  と  $A_f$  温度との間の差（すなわち、 $A_f - A_s$ ）を意味する。さらに、変態温度範囲に関して本明細書において使用する“本質的に等しい”という用語は、変態温度範囲が互いから 1 0 以内またはより小さいことを意味する。従って、必要ではないが、互いに本質的に等しい変態温度範囲は互いに等しいことがある。

【 0 0 5 6 】

本明細書において限定するものではないが、幾つかの用途においては、狭いオーステナイト変態温度範囲が望ましい。一般に、例えば、アンテナワイヤ及び眼鏡フレームが挙げられるがこれらに限定されるものではないニッケル - チタン合金の超弾性特性を利用する用途においては、狭いオーステナイト変態温度範囲が望ましい。一方、他の用途においては、広いオーステナイト変態温度範囲が望ましい。一般に、様々な温度で様々な変態の程度を必要とする用途においては、広いオーステナイト変態温度範囲が望ましく、例えば、温度アクチュエータであるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 5 7 】

再度図 1 を参照すると、この図のプロットから了解されるように、時効時間が増大するにつれて、5 5 原子% N i 合金及び 5 2 原子% N i 合金の両方のオーステナイト変態温度範囲は減少する。例えば、5 2 原子% N i 合金を 2 時間 6 7 5 で時効した後に、合金は約 1 8 のオーステナイト変態温度範囲を有し、6 時間の時効後に、オーステナイト変態温度範囲は約 1 1 である。しかしながら、2 4 時間 6 7 5 で時効した後に、5 2 原子% N i 合金は約 5 未満のオーステナイト変態温度範囲を有する。さらに、時効時間が 2 4 時間を越えて増大すると、このオーステナイト変態温度範囲は容易に感知できるほど変化しない。同様に、5 5 原子% N i 合金を 2 時間 6 7 5 で時効した後に、合金は約 2 1 のオーステナイト変態温度範囲を有し、6 時間の時効後に、オーステナイト変態温度範囲は約 1 3 である。しかしながら、2 4 時間 6 7 5 で時効した後に、5 2 原子% N i 合金は約 5 未満のオーステナイト変態温度範囲を有する。さらに、時効時間が 2 4 時間を越えて増大すると、このオーステナイト変態温度範囲は容易に感知できるほど変化しない。

【 0 0 5 8 】

ここから図 4 ~ 6 を参照すると、5 5 原子%のニッケルを含むニッケル - チタン合金に関して得られた 3 つの概略の示差走査熱量計（“DSC”）のプロットが示される。図 4 の DSC プロットを、6 5 0 で 2 時間等温時効した 5 5 原子%ニッケル合金から得た。図 5 の DSC プロットを、5 5 原子%ニッケル合金を 6 5 0 で 2 4 時間等温時効した後

10

20

30

40

50

効した後に得た。

【0059】

図4を参照すると、一般に40として示す上部ピークは、合金を冷却した時にマルテンサイト変態が起きる温度範囲を表す。例えば、一般に図4に示すように、マルテンサイト変態は、一般に42として示す $M_s$ 温度で開始し、一般に44として示す合金の $M_f$ 温度で完了する。一般に45として示す下部ピークは、合金を加熱した時にオーステナイト変態が起きる温度範囲を表す。例えば、図4に示すように、オーステナイト変態は、一般に47として示す $A_s$ 温度で開始し、一般に49として示す合金の $A_f$ 温度で完了する。

【0060】

図4～6のDSCプロットから了解されるように、マルテンサイト及びオーステナイト変態温度範囲の両方は、650での時効時間の増大と共に狭まる。従って、例えば、上部ピーク50(図5の)は、上部ピーク40(図4の)よりも鋭くかつより狭く；上部ピーク60(図6の)は、上部ピーク40及び上部ピーク50の両方よりも鋭くかつより狭い。同様に、下部ピーク55(図5の)は、下部ピーク45(図4の)よりも鋭くかつより狭く；下部ピーク65(図6の)は、下部ピーク45及び下部ピーク55の両方よりも鋭くかつより狭い。

【0061】

上記に検討したように、特定の用途においては、オーステナイト変態温度と共に、オーステナイト変態温度範囲を狭い間隔に制御することが望ましい。従って、本発明の特定の態様は、所望のオーステナイト変態温度範囲を実現するために、50超～55原子%のニッケルを含むニッケル-チタン合金を加工する方法を提供する。特に、本方法は、ニッケル-チタン合金を炉中500～800の範囲にわたる温度で少なくとも2時間等温時効することを含み、ここで、等温時効した後に、ニッケル-チタン合金は15以下のオーステナイト変態温度範囲を有する。必要ではないが、この非限定的な態様によれば、時効時間は、特に、所望のオーステナイト変態温度範囲に依存して、少なくとも3時間、少なくとも6時間とすることができ、少なくとも24時間とすることができる。さらに、この非限定的な態様によれば、等温時効した後に実現されるオーステナイト変態温度範囲は、部分的には等温条件に依存して、10以下とすることができ、6以下とすることができる。

【0062】

さらに、先に検討したように、凝固の間に、ニッケル-チタン合金は組成的に偏析し得る。従って、本発明の様々な態様はまた、各領域が所望のオーステナイト変態温度範囲を有するように、50超～55原子%のニッケルを含む様々な組成の領域を含むニッケル-チタン合金を加工する方法を予測している。こうした態様によれば、本方法は、ニッケル-チタン合金を等温時効して、ニッケル-チタン合金の各領域中のTi-Ni相中の固溶体中のニッケルの量を調節することを含み、ここで、ニッケル-チタン合金を等温時効した後に、ニッケル-チタン合金の領域の各々は15以下のオーステナイト変態温度範囲を有する。必要ではないが、この非限定的な態様によれば、時効時間は、特に、所望のオーステナイト変態温度範囲に依存して、少なくとも2時間、少なくとも3時間、少なくとも6時間、少なくとも24時間とすることができ、さらに、この非限定的な態様によれば、等温時効した後に実現されるオーステナイト変態温度範囲は、部分的には等温条件に依存して、10以下とすることができ、6以下とすることができる。

【0063】

また上記に検討したように、特定の用途においては、オーステナイト変態温度と共に、オーステナイト変態温度範囲を広い間隔に制御することが望ましい。従って、本発明の特定の態様は、所望のオーステナイト変態温度及び所望の変態温度範囲を実現するために、50超～55原子%のニッケルを含むニッケル-チタン合金を加工する方法を提供する。特に、本方法は、ニッケル-チタン合金を炉中第1の時効温度で時効して、安定なオーステナイト変態温度を実現することと、それに続いてニッケル-チタン合金を第1の時効温度よりも低い第2の時効温度で時効することと、を含み、ここで、ニッケル-チタン合金



を第2の時効温度で時効した後に、ニッケル - チタン合金は所望のオーステナイト変態温度範囲に本質的に等しいオーステナイト変態温度範囲を有する。さらに、この非限定的な態様によれば、第2の時効温度で時効した時に実現される変態温度範囲は、ニッケル - チタン合金を第1の時効温度で時効した時に実現されるオーステナイト変態温度よりも大きい。

#### 【0064】

本発明の別の非限定的な態様においては、所望の変態温度範囲を実現するために、50超～55原子%のニッケルを含むニッケル - チタン合金を加工する方法は、ニッケル - チタン合金を炉中第1の時効温度で時効して、安定なオーステナイト変態温度を実現することと、それに続いてニッケル - チタン合金を第1の時効温度よりも高い第2の時効温度で時効することと、を含み、ここで、第2の時効温度で時効した後に、ニッケル - チタン合金は所望のオーステナイト変態温度範囲に本質的に等しいオーステナイト変態温度範囲を有する。さらに、この非限定的な態様によれば、第2の時効温度で時効した時に実現される変態温度範囲は、ニッケル - チタン合金を第1の時効温度で時効した時に実現されるオーステナイト変態温度よりも大きい。

#### 【0065】

ここから以下の非限定的な例によって本発明の様々な具体例を示す。

#### 【実施例】

#### 【0066】

##### 実施例1

1つは約52原子%のニッケルを含み、1つは約55原子%のニッケルを含む2つのニッケル - チタン合金を、次の通り製造した。各合金にとって必要な純ニッケル及びチタンの合金添加を秤量し、真空アーク再溶解炉に移した。合金を次に溶解し、それに続いて鋳込んで矩形のスラブにした。鋳込んだ後に、各ニッケル - チタン合金を次に熱間加工して、結晶粒組織を微細にした。次いで、任意の時効処理の前に合金のオーステナイト変態温度 ( $A_s$  及び  $A_f$  の両方) を測定する試みがなされた。しかしながら、合金は組成的に偏析していたので、オーステナイト変態温度は決定できなかった。その後、各合金の試料を炉中表1に示す時間及び温度で等温時効した。

#### 【0067】

各時効の時間間隔後に、各合金につき、曲げ自由回復試験 (bend free recovery test) を使用してオーステナイト変態温度を決定し、次の通り行った。試験すべき初期の平坦な標本を、標本を液体窒素中に浸漬することによって温度約 - 196 (すなわち、合金の  $M_s$  未満) に冷却した。その後、マンドレルを使用して標本を逆 “U” 形状に変形し、液体窒素中に浸漬することによって再度冷却した。マンドレルの直径を、以下の式：

#### 【0068】

##### 【数1】

$$D_m = T/\epsilon - T$$

#### 【0069】

[ 式中、 $D_m$  はマンドレル直径であり、 $T$  は標本の厚さであり、 $\epsilon$  は所望の % 歪みであり、ここでは 3 % である。 ]

に従って選択した。その後、逆 “U” 形状を有する標本を、合金の推測される  $A_s$  よりも約 10 低い温度を有するメタノール及び液体窒素の浴中、線形可変差動変圧器 (“LVDT”) プローブの直下に置いた。次に標本及び LVDT プローブを含む浴を、ホットプレートを使用して加熱した。標本を浴中で温めるにつれて、一旦標本の温度が合金の  $A_s$  温度に達すると、これは最初の形状 (すなわち、平坦な) に戻り始めた。初期の平坦な形状への復帰は、合金の  $A_f$  温度で完了した。標本の相対変位に対応するデータを、標本を温める時に LVDT プローブを使用して集め、データをコンピュータに記憶させた。次に変位対温度のグラフをプロットし、 $A_s$  及び  $A_f$  温度を曲線の変曲点の近似に基づいて決定

した。特に、グラフの3つの領域（すなわち、変位対温度のグラフが小さな勾配を有する低温及び高温領域、グラフが比較的に大きな勾配を有する中間領域）に対応する3つの線形回帰適合線の交点を使用して、標本の $A_s$ 及び $A_f$ 温度を概算した。

【0070】

【表1】

表1

等温時効温度 °C	時効 時間	52原子%Ni			55原子%Ni		
		$A_s$	$A_f$	オーステナイト変態 温度範囲	$A_s$	$A_f$	オーステナイト変態 温度範囲
675	2	-49	-31	18	-22	-1	21
	6	-28	-17	11	-9	4	13
	24	-18	-14	4	-12	-9	3
	72	-26	-21	5	-20	-16	4
	216	-21	-17	4	-16	-11	5
650	2	-88	-56	32	-12	7	19
	6	-13	4	17	4	10	6
	24	0	5	5	5	7	2
	72	3	7	4	6	10	4
	216	10	12	2	11	17	6

【0071】

表1から了解されるように、24時間の合金の時効によって安定なオーステナイト変態温度（ $A_s$ 及び $A_f$ の両方）を実現できる（すなわち、24時間675で時効した後の合金の各々の $A_s$ 及び $A_f$ は、ニッケル-チタン合金を同じ条件下でさらに8時間熱加工した時に10を超えて逸脱しない。）。さらに、24時間675で時効した後に実現される安定なオーステナイト変態温度はまたニッケル-チタン合金の全組成とは無関係である。すなわち、合金を675で24時間熱加工した後に、55原子%Ni合金の $A_s$ は、52原子%Ni合金の $A_s$ から10以内であり；合金を675で24時間熱加工した後に、55原子%Ni合金の $A_f$ は、52原子%Ni合金の $A_f$ から10以内である。72時間675で時効した後に観察される $A_s$ 及び $A_f$ の低下は典型的ではなく、時効の間の炉中温度の変動に帰することができると考えられる。

【0072】

比較として、合金を6時間675で時効した後に、52原子%Ni合金の $A_s$ 及び $A_f$

及び 55 原子% Ni 合金の  $A_s$  は安定なようであるが、オーステナイト変態温度は全組成とは無関係である。さらに、2 時間 675 で時効した後に、両方の合金のオーステナイト変態温度は安定でもなく全組成とは無関係でもない。

【0073】

合金を 24 時間 650 で時効することによっても、両方の合金の安定なオーステナイト変態温度 ( $A_s$  及び  $A_f$  の両方) を実現できる (すなわち、約 24 時間 650 で時効した後の合金の各々の  $A_s$  及び  $A_f$  は、ニッケル - チタン合金を同じ条件下でさらに 8 時間熱加工した時に 10 を超えて逸脱しない。)。さらに、24 時間 650 で時効した後に実現される安定なオーステナイト変態温度はまたニッケル - チタン合金の全組成とは無関係である。すなわち、合金を 650 で 24 時間熱加工した後に、55 原子% Ni 合金の  $A_s$  は、52 原子% Ni 合金の  $A_s$  から 10 以内であり; 合金を 650 で 24 時間熱加工した後に、55 原子% Ni 合金の  $A_f$  は、52 原子% Ni 合金の  $A_f$  から 10 以内である。

10

【0074】

比較として、合金を約 6 時間 650 で時効した後に、52 原子% Ni 合金の  $A_f$  及び 55 原子% Ni 合金の  $A_s$  及び  $A_f$  は安定なようであるが、オーステナイト開始温度は全組成とは無関係ではない。さらに、約 2 時間 650 で時効した後に、55 原子% Ni 合金の  $A_f$  のみが安定なようであるが、合金の  $A_s$  も  $A_f$  も合金の全組成とは無関係ではない。

【0075】

本明細書において限定するものではないが、時効前の 55 原子% Ni 合金中の Ti Ni 相中の固溶体中のニッケルの初期量は、52 原子% Ni 合金の場合よりも、650 での Ti Ni 相中のニッケルの固溶限度に近かったと考えられる。従って、55 原子% ニッケル合金の場合に安定なオーステナイト変態温度を実現するために必要とされる 650 での時効時間は、52 原子% Ni 合金の場合よりも短かった。しかしながら、表 1 によって示すように、安定で全組成とは無関係なオーステナイト変態温度は、合金を 24 時間 650 で時効することによって実現することができる。従って、合金の初期条件と無関係に、同じ熱加工を両方の合金のために使用できる。

20

【0076】

さらに、表 1 に示すように、ニッケル - チタン合金を 24 時間 675 で時効した後に実現される安定なオーステナイト変態温度 ( $A_s$  及び  $A_f$ ) は、ニッケル - チタン合金を 24 時間 650 で時効した後に実現される安定な変態温度よりも低い。任意の特定の理論によって束縛されることを意図するものではないが、先に検討したように、これは、650 でのものとは異なる 675 での Ti Ni 相中のニッケルの場合の固溶限度に帰すると考えられる。すなわち、675 での Ti Ni 相中の固溶体中のニッケルの平衡量を有するニッケル - チタン合金の特徴的なオーステナイト変態温度は、650 での Ti Ni 相中の固溶体中のニッケルの平衡量を有するニッケル - チタン合金の特徴的なオーステナイト変態温度よりも低い。

30

【0077】

さらに、表 1 に示すように、両方の合金の場合に、与えられた時効温度で、オーステナイト変態温度範囲は一般に時効時間の増大と共に狭まる傾向がある。

40

実施例 2

上記の実施例 1 に従って製造した 2 つの合金の追加の試料を、以下の 2 段時効プロセスを使用して時効した。合金を約 675 の第 1 の時効温度で 24 時間時効し、それに続いて下記の表 2 に示すように第 2 の時効温度で時効した。各時効の時間間隔後に、各合金につき、上記の実施例 1 に説明した曲げ自由回復試験を使用してオーステナイト変態温度を決定した。

【0078】

【表 2】

表 2

第2の時効 温度	時効 時間	5 2 原子%Ni			5 5 原子%Ni		
		A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>	オーステナイト変態 温度範囲	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>	オーステナイト変態 温度範囲
°C 600	時間						
	2	11	26	15	27	35	8
	6	19	31	12	33	37	4
	24	30	38	8	33	43	10
	72	35	39	4	36	48	12
566	168	36	43	7	35	44	9
	2	-2	10	12	33	44	11
	6	11	37	26	43	51	8
	24	45	58	13	57	62	5
	72	56	64	8	58	61	3
	168	58	64	6	57	62	5

## 【0079】

表2から了解されるように、24時間の600の第2の時効温度での両合金の時効によって、安定なオーステナイト変態温度（A<sub>s</sub>及びA<sub>f</sub>の両方）を実現できる（すなわち、24時間600で時効した後の合金の各々のA<sub>s</sub>及びA<sub>f</sub>は、ニッケル-チタン合金を同じ条件下でさらに8時間熱加工した時に10を超えて逸脱しない。）。さらに、24時間600の第2の時効温度で時効した後に実現される安定なオーステナイト変態温度はまたニッケル-チタン合金の全組成とは無関係である。すなわち、合金を600の第2の時効温度で24時間熱加工した後に、55原子%Ni合金のA<sub>s</sub>は、52原子%Ni合金のA<sub>s</sub>から10以内であり；合金を600の第2の時効温度で24時間熱加工した後に、55原子%Ni合金のA<sub>f</sub>は、52原子%Ni合金のA<sub>f</sub>から10以内である。

## 【0080】

比較として、合金を6時間600の第2の時効温度で時効した後に、52原子%Ni合金のA<sub>f</sub>及び55原子%Ni合金のA<sub>s</sub>及びA<sub>f</sub>は安定なようであるが、オーステナイト開始温度は全組成とは無関係ではない。さらに、2時間600の第2の時効温度で時効した後に、52原子%Ni合金のA<sub>s</sub>もA<sub>f</sub>も安定ではなく、オーステナイト開始温度は全組成とは無関係ではない。

## 【0081】

本明細書において限定するものではないが、第2の時効温度での時効前の55原子%Ni合金中のTiNi相中の固溶体中のニッケルの量は、52原子%Ni合金の場合よりも、600でのTiNi相中のニッケルの固溶限度に近かったと考えられる。従って、55原子%ニッケル合金の場合に安定なオーステナイト変態温度を実現するために必要とされる600での時効時間は、52原子%Ni合金の場合よりも短かった。しかしながら、表2によって示すように、安定で全組成とは無関係なオーステナイト変態温度は、合金を24時間600で時効することによって実現することができる。従って、合金の初期条件と無関係に、同じ熱加工を両方の合金のために使用できる。

#### 【0082】

表2から了解されるように、合金を72時間566の第2の時効温度で時効することによって、安定なオーステナイト変態温度( $A_s$ 及び $A_f$ の両方)を実現できる(すなわち、約72時間566で時効した後の合金の各々の $A_s$ 及び $A_f$ は、ニッケル-チタン合金を同じ条件下でさらに8時間熱加工した時に10を超えて逸脱しない)。さらに、72時間566の第2の時効温度で時効した後に実現される安定なオーステナイト変態温度はまたニッケル-チタン合金の全組成とは無関係である。すなわち、合金を566の第2の時効温度で72時間熱加工した後に、55原子%Ni合金の $A_s$ は、52原子%Ni合金の $A_s$ から10以内であり;合金を566の第2の時効温度で72時間熱加工した後に、55原子%Ni合金の $A_f$ は、52原子%Ni合金の $A_f$ から10以内である。

#### 【0083】

比較として、合金を24時間566の第2の時効温度で時効した後に、52原子%Ni合金の $A_f$ 及び55原子%Ni合金の $A_s$ 及び $A_f$ は安定なようであるが、オーステナイト開始温度は全組成とは無関係ではない。さらに、2~6時間566の第2の時効温度で時効した後に、オーステナイト変態温度は安定でもなく全組成とは無関係でもない。

#### 【0084】

さらに、表2に示すように、ニッケル-チタン合金を24時間600で時効した後に実現される安定なオーステナイト変態温度( $A_s$ 及び $A_f$ )は、ニッケル-チタン合金を24時間566で時効した後に実現される安定な変態温度よりも低い。任意の特定の理論によって束縛されることを意図するものではないが、先に検討したように、これは、566でのものとは異なる600でのTiNi相中のニッケルの場合の固溶限度に帰すると考えられる。すなわち、600でのTiNi相中の固溶体中のニッケルの平衡量を有するニッケル-チタン合金の特徴的なオーステナイト変態温度は、566でのTiNi相中の固溶体中のニッケルの平衡量を有するニッケル-チタン合金の特徴的なオーステナイト変態温度よりも低い。

#### 【0085】

さらに、表2に示すように、両方の合金の場合に、与えられた時効温度で、オーステナイト変態温度範囲は一般に時効時間の増大と共に狭まる傾向がある。オーステナイト変態温度に関して先に検討したように、600で時効した55原子%Ni合金の場合のオーステナイト変態温度範囲の比較的に小さな変動は、600での時効前の固溶限度に近いTiNi相中の固溶体中のニッケルの量を有する合金に帰すると考えられる。

#### 【0086】

本説明が、本発明の明確な理解に適した本発明の態様を示すことは理解できるはずである。当業者には明白であり、従って本発明のより良い理解を促進しないような本発明の特定の態様は、本説明を簡略化するために提示していない。本発明を特定の態様に関連して説明してきたが、当業者であれば、前述の説明を検討することにより、本発明の多くの修正及び変形例を用いることができることを認識できよう。このような本発明の全ての変形例及び修正は、前述の説明及び請求の範囲によって包含されるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0087】

【図1】2つの異なるニッケル-チタン合金に関するオーステナイト変態温度対675

10

20

30

40

50

での時効時間の概略のグラフである。

【図2】2つの異なるニッケル - チタン合金に関する安定なオーステナイト変態温度対時効温度の概略のグラフである。

【図3】2つの異なるニッケル - チタン合金に関するオーステナイト変態温度対566での時効時間の概略のグラフである。

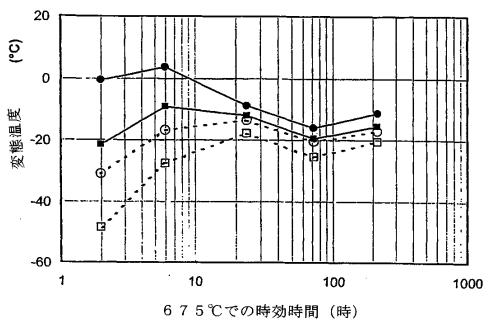
【図4】2時間650で時効した後の、ニッケル - チタン合金の概略の示差走査熱量計(“DSC”)のプロットである。

【図5】24時間650で時効した後の、ニッケル - チタン合金の概略のDSCプロットである。

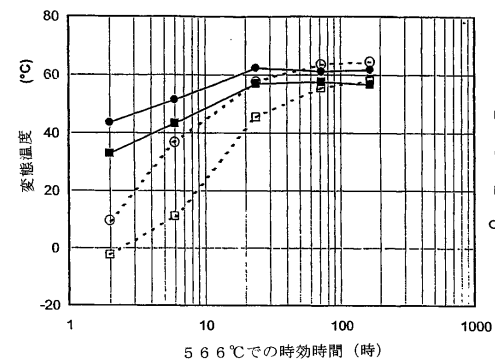
【図6】216時間650で時効した後の、ニッケル - チタン合金の概略のDSCプロットである。

10

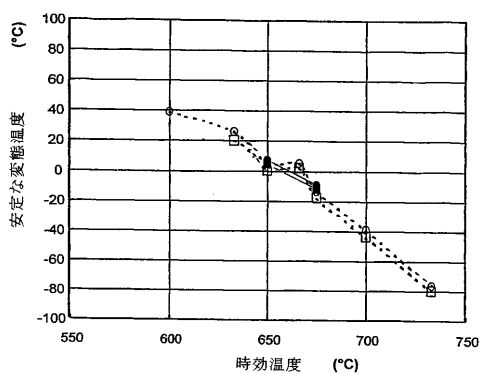
【図1】



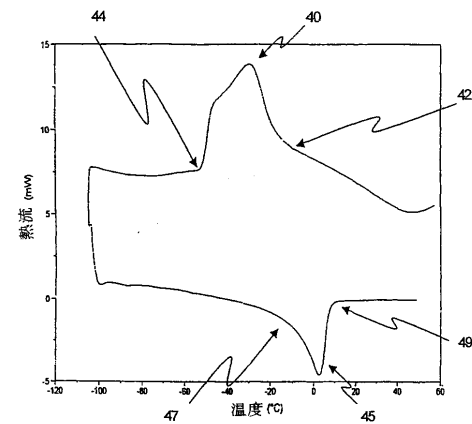
【図3】



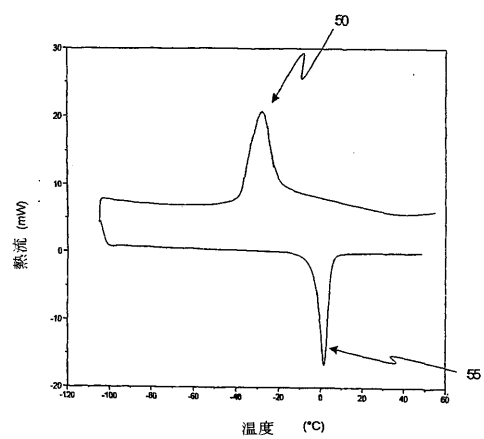
【図2】



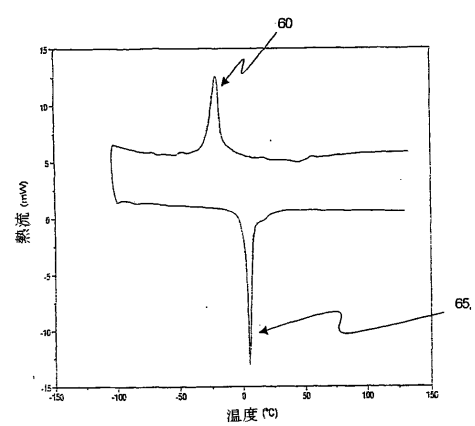
【図4】



【図 5】



【図 6】



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
C 2 2 C	14/00	Z

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 ウォジュシック, クレイグ

アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 3 0 4, セーレム, サーティフィフス・アベニュー・ノースウエスト 1 1 2 4

審査官 河野 一夫

(56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 2 5 0 1 3 ( J P , A )

特表 2 0 0 2 - 5 0 4 6 2 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 2 2 F	1 / 0 0	-	3 / 0 2
C 2 2 C	1 9 / 0 3		
C 2 2 C	1 4 / 0 0		