

I295692

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：093112375

※申請日期：93.4.30

※IPC 分類：C22C 14/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

鎳鈦合金之處理方法

METHODS OF PROCESSING NICKEL-TITANIUM ALLOYS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商艾帝產業公司

ATI PROPERTIES, INC.

代表人：(中文/英文)

派翠克維卡若 Viccaro, Patrick J.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國奧瑞岡阿爾巴尼東北老賽蘭路1600號

1600 N.E. Old Salem Road, Albany, Oregon 97321, USA

國籍：(中文/英文) 美國 USA

參、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

克瑞格渥

WOJCIK, CRAIG

住居所地址：(中文/英文)

美國奧瑞岡西北賽蘭35街1124號

1124 35th Avenue, N.W. Salem, OR 97304, USA

國籍：(中文/英文) 美國 USA

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2003年05月01日；10/427,783
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

【相關申請案交叉參考】

無。

【聯邦贊助研究或發展】

無。

【序列表參考】

無。

【發明背景】

發明領域

本發明之各種具體形式大體有關處理鎳鈦合金之方法。更明確言之，本發明之某些具體形式有關熱處理鎳鈦合金而以可預期方式調整該合金之沃斯田鐵相變溫度及／或相變溫度範圍。

相關技藝說明

等原子或近等原子鎳鈦合金已知兼具“記形”及“超彈性”性質。更明確言之，此等通常稱為“Nitinol”合金之合金已知在冷卻至低於該合金之麻田散體起始（或“ M_s ”）溫度時經歷由基相（通常稱為沃斯田鐵相）到至少一麻田散體相之麻田散體相變。此相變在冷卻至該合金之麻田散體完成（或“ M_f ”）溫度時完成。此外，該相變在材料加熱至高於其沃斯田鐵完成（或“ A_f ”）溫度之溫度時為可逆轉。此可逆轉之麻田散體相變造成該合金之記形性質。舉例言之，鎳鈦合金於沃斯田鐵相（亦即高於該合金之沃斯田鐵完成溫度或 A_f ）時可製成一第一形狀，並續冷卻至低於 M_f 之溫度予製成一第二形狀。只要該材料保持低於該合

金之 A_s 。（亦即開始過渡至沃斯田鐵之溫度或為沃斯田鐵起始溫度），該合金將保留該第二形狀。然而，若該合金被加熱至高於 A_f ，則該合金將逆轉回到該第一形狀。

沃斯田鐵與麻田散體各相間之相變亦造成鎳鈦合金之“超彈性”性質。當一鎳鈦合金在高於 M_s 之溫度應變時，該合金會經歷由沃斯田鐵相至麻田散體相之應變誘發型相變。此相變結合麻田散體相藉由雙生邊界之移動變形而不產生差排現象之能力，則允許該鎳鈦合金藉由彈性變形吸收大量應變能量而無塑性（亦即永久）變形。當應變移除時，該合金能幾乎完全逆轉回到其未應變狀態。

對鎳鈦合金及其他記形合金之獨特性質作成商業使用之能力絕大程度取決於此等相變出現之溫度（亦即該合金之 A_s 與 A_f 及 M_s 與 M_f ），以及出現此等相變之溫度範圍。然而，在二元鎳鈦合金系統中觀察到該合金之相變溫度高度取決於組成。亦即例如觀察到一鎳鈦合金在合金組成改變 1 原子百分比時 M_s 溫度會改變超過 100K。參閱 2002 年二月 MRS Bulletin，第 91-100 頁，K. Otsuka 及 T. Kakeshia 之 "Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments" 一文。

此外，如業界熟練人士所認知，對獲致可預期性相變溫度所欲嚴格鎳鈦合金組成控制極難以獲致。舉例言之，為於典型鎳鈦程序中獲致所欲相變溫度，在鑄造鎳鈦鑄錠或小胚後必須測量該鑄錠之相變溫度。若該相變溫度非所欲相變溫度，則必須將該鑄錠重新熔融及合金化而調整該

鑄錠之組成。此外，若該鑄錠予組成離（偏）析（此可能在例如凝固期間出現），則必須測量跨越該鑄錠之若干區域之相變溫度且必須調整每一區域內之相變溫度。此程序必須重複直到獲致所欲相變溫度為止。如業界熟練人士所認知，此等藉由控制組成之相變溫度控制方法既耗時又費資。如本文中所用，“相變溫度”一詞通指任何上述之相變溫度；而“沃斯田鐵相變溫度”一詞係指該合金之沃斯田鐵起始(A_s)或沃斯田鐵完成(A_f)溫度中至少一者，除非特別註明。

使用熱程序使鎳鈦合金之相變溫度總體增高或降低之方法乃業界已知者。舉例言之，Flomenblit等之美國專利第5,882,444號揭示對一種雙向記形合金之記憶處理，其中涉及將一鎳鈦合金製成一在沃斯田鐵相中所將呈現之形狀，然後於450℃至550℃加熱0.5至2.0小時將該合金多邊形化，於600℃至800℃將該合金溶解處理2至50分鐘，並於約350℃至500℃最終老化約0至2.5小時。根據Flomenblit等人，該合金在此一處理後應具有範圍在10℃至60℃之 A_f 及1℃至5℃之相變溫度範圍（亦即 $A_f - A_s$ ）。之後，該合金之 A_f 可於約350℃至500℃之溫度將該合金老化予以增高。另法，該合金可於約510℃至800℃之溫度予溶解處理以降低該合金之 A_f 。參閱Flomenblit等第3欄47-53行。

Pelton等之美國專利第5,843,244號揭示一種處理由鎳鈦合金所製組件以降低該合金之 A_f 之方法，係藉由使該

組件暴露於一大於其所暴露以將該合金定形之溫度且小於該合金之固溶度線溫度之溫度不超過10分鐘以降低該合金之 A_f 。

然而，仍然存在對於以可預期方式控制鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度及／或沃斯田鐵相變溫度範圍以獲致所欲沃斯田鐵相變溫度及／或沃斯田鐵相變溫度範圍之有效方法之需求。此外，仍然存在對於以可預期方式控制具有變化鎳含量之鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度及沃斯田鐵相變溫度範圍之方法之需求。

【本發明綜述】

本發明之各種具體形式提供各種處理鎳鈦合金以獲致所欲沃斯田鐵相變溫度之方法。舉例言之，一處理包含大於50以迄55原子百分比鎳之鎳鈦合金以提供所欲沃斯田鐵相變溫度之非限制性方法包含選擇該所欲沃斯田鐵相變溫度，及熱處理該鎳鈦合金以調整該合金之TiNi相中固溶體內之鎳含量，俾於熱處理該鎳鈦合金期間達到一穩定沃斯田鐵相變溫度，其中該穩定沃斯田鐵相變溫度實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度。

另一處理鎳鈦合金以提供所欲沃斯田鐵相變溫度之非限制性方法包含選擇一包含大於50以迄55原子百分比鎳之鎳鈦合金，選擇該所欲沃斯田鐵相變溫度，及熱處理所選擇之鎳鈦合金以調整該合金之TiNi相中固溶體內之鎳含量，俾於熱處理所選擇之鎳鈦合金期間達到一穩定沃斯田鐵相變溫度，該穩定沃斯田鐵相變溫度實質上等於該所欲沃

斯田鐵相變溫度，其中所選擇之鎳鈦合金包含充份之鎳以於熱處理所選擇之鎳鈦合金期間達到一固溶度限值。

仍有另一處理二或更多具有包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之變化組成之鎳鈦合金以獲致所欲沃斯田鐵相變溫度之非限制性方法包含選擇該所欲沃斯田鐵相變溫度，及使該等鎳鈦合金受到類似之熱處理，俾該等鎳鈦合金於熱處理後具有穩定沃斯田鐵相變溫度，該穩定沃斯田鐵相變溫度實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度。

另一處理包括多個包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之變化組成區域之鎳鈦合金以使每一區域各具有一所欲沃斯田鐵相變溫度之非限制性方法包含熱處理該鎳鈦合金以調整該鎳鈦合金每一區域內該合金之 TiNi 相中固溶體內之鎳含量，其中於熱處理該鎳鈦合金後，該鎳鈦合金之每一區域各具有一實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度之穩定沃斯田鐵相變溫度。

本發明之各種具體形式亦提供各種處理鎳鈦合金以獲致所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之方法。舉例言之，一處理包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之鎳鈦合金以提供所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之非限制性方法包含在爐內以範圍為 500 °C 至 800 °C 之溫度將該鎳鈦合金等溫老化至少 2 小時，其中該鎳鈦合金在老化後具有不大於 15 °C 之沃斯田鐵相變溫度範圍。

另一處理包括多個包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之變化組成區域之鎳鈦合金以使每一區域各具有一所欲沃斯

田鐵相變溫度範圍之非限制性方法包含將該鎳鈦合金等溫老化以調整該鎳鈦合金每一區域內該合金之TiNi相中固溶體內之鎳含量，其中該鎳鈦合金在老化後，該鎳鈦合金之每一區域各具有不大於15℃之沃斯田鐵相變溫度範圍。

仍有另一處理包含大於50以迄55原子百分比鎳之鎳鈦合金以獲致所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之非限制性方法包含在在爐內以一第一老化溫度將該鎳鈦合金等溫老化以獲致一穩定沃斯田鐵相變溫度，並以一不同於該第一老化溫度之第二老化溫度將該鎳鈦合金等溫老化，其中該鎳鈦合金在以該第二老化溫度老化後具有一實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之沃斯田鐵相變溫度範圍。

【簡要圖說】

本發明之各種具體形式將在與圖式併同閱讀時更加明瞭，圖中：

圖1為二種不同鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度對675℃時老化時間示意圖表。

圖2為二種不同鎳鈦合金之穩定沃斯田鐵相變溫度對老化溫度示意圖表。

圖3為二種不同鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度對566℃時老化時間示意圖表。

圖4為一鎳鈦合金於650℃老化2小時後之示意性差動掃描熱量計("DSC")繪圖。

圖5為一鎳鈦合金於650℃老化24小時後之示意性差動掃描熱量計繪圖。

圖 6 爲一鎳鈦合金於 650 °C 老化 216 小時後之示意性差動掃描熱量計繪圖。

【本發明詳述】

如前所論述，總體鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度典型上係藉由調整該合金之組成予以調整。然而，由於鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度對小幅組成變化敏感，故經由組成控制沃斯田鐵相變溫度之嚐試已證實既耗時又費資。此外，當總體合金在組成上離析（此例如可出現於凝固期間）時，調整該合金之沃斯田鐵相變溫度會需要多次組成調整工作。反之，依據本發明各種具體形式之鎳鈦合金處理方法可利於提供以可預期方式控制鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度及／或沃斯田鐵相變溫度範圍以獲致所欲沃斯田鐵相變溫度及／或沃斯田鐵相變溫度範圍而無需組成調整工作之有效方法。此外，依據本發明各種具體形式之方法可利於提供在例如總體合金予組成離析時或同時處理不同合金之場合以可預期方式控制具有變化鎳含量之鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度及／或沃斯田鐵相變溫度範圍。依據本發明某些具體形式之鎳鈦合金處理方法之其他優點可包括增高之合金抗拉強度及硬度。

業界熟練人士均將認知，鎳鈦合金之 A_s 及 A_f 可大體藉由將該鎳鈦合金暴露於高溫下較短時間予以調整。舉例言之，若該合金暴露於足以導致形成富含鎳之沉澱物之溫度，則該合金之相變溫度大體將增高。反之，若該合金暴露於足以導致富含鎳之沉澱物溶解（亦即鎳進入 TiNi 相中之

固溶體內)之溫度，則該合金之相變溫度大體將降低。

然而，發明人觀察到熱處理期間沃斯田鐵相變溫度之降低將取決於若干因素，包括但不限於該合金之初始 A_s 及 A_f 、該合金之總組成、及其暴露之時間及溫度。舉例言之，現參考圖 1，所示為二種不同鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度 (A_s 及 A_f) 對 675 °C 時老化時間示意圖表，其一含有 55 原子百分比鎳 (以實心圓及方塊代表)，而另一含有 52 原子百分比鎳 (以空心圓及方塊代表)。如由圖 1 之繪圖所見，當此等合金予老化 2 小時之際，二者合金之 A_s 及 A_f 隨增加之老化時間實質改變。然而，在老化約 24 小時後，二者合金隨老化時間增加之 A_s (圖 1 中以方塊代表者) 及 A_f (圖 1 中以圓代表者) 改變較小。舉例言之，在老化約 216 小時後，沃斯田鐵相變溫度僅由老化 24 小時後所觀察之沃斯田鐵相變溫度稍微波動。換言之，於 675 °C 將此等合金老化約 24 小時後明顯獲致穩定之沃斯田鐵相變溫度 (A_s 及 A_f 二者)。如本文中所用，“穩定之沃斯田鐵相變溫度”一詞意指鎳鈦合金在熱處理後所獲致之沃斯田鐵起始 (A_s) 或沃斯田鐵完成 (A_f) 溫度中至少有一於相同條件下將該鎳鈦合金額外熱處理 8 小時時偏差不超過 10 °C。

舉例言之，本文中雖不限制，然於 675 °C 將該 55 原子百分比鎳 (“55 原子 % Ni”) 合金老化 24 小時後，該鎳鈦合金具有約 -12 °C 之 A_s ，而該 52 原子百分比鎳 (“52 原子 % Ni”) 合金具有約 -18 °C 之 A_s 。於 675 °C 將該 55 原子 % Ni 合金老化 24 小時後，該鎳鈦合金具有約 -9 °C 之 A_f ，而該

52原子% Ni合金具有約 -14°C 之 A_f 。於 675°C 將此等合金老化216小時之際，各個合金之 A_s 或 A_f 與24小時老化後所觀察之合金 A_s 或 A_f 偏差超過 10°C 。在此非限制性實例中，各個合金於 675°C 老化216小時後之 A_s 及 A_f 與該等合金於 675°C 老化24小時後所觀察之 A_s 及 A_f 偏差約小於 5°C 。

如下更詳細討論，且雖無意受任何特定理論拘束，發明人相信合金在老化2小時後之 A_s 及 A_f 變化可大幅歸因於此較短延時熱程序期間不能在此等合金內獲致組成平衡或近平衡狀態。因此，如可由圖1之繪圖看出，雖然不平衡熱程序可用以大體增高（或降低）合金之沃斯田鐵相變溫度，但其等並非特別有用於完成對合金之沃斯田鐵相變溫度之可預期調整以便獲致所欲沃斯田鐵相變溫度。

再參考圖1；可看出在該等合金老化約少於24小時之際，該等合金之沃斯田鐵相變溫度取決於組成。舉例言之，於 675°C 老化2小時後，該55原子% Ni合金之 A_s 較該52原子% Ni合金之 A_s 約高出 27°C ；而該55原子% Ni合金之 A_f 較該52原子% Ni合金之 A_f 約高出 30°C 。甚至於 675°C 老化6小時後，該55原子% Ni合金之 A_s 較該52原子% Ni合金之 A_s 約高出 19°C ；而該55原子% Ni合金之 A_f 較該52原子% Ni合金之 A_f 約高出 21°C 。然而，於 675°C 老化約24小時後，該55原子% Ni合金與該52原子% Ni合金間之 A_s 差急劇減小，如同二者合金間之 A_f 差。本文中雖不限制，然於 675°C 老化24小時後，此特定實例中該二合金間沃斯田鐵起始溫度間之差僅約 6°C ，而該二合金間沃斯田鐵完成溫度間之

差約為 5 °C。

因此，於 675 °C 將此二合金老化約 24 小時後所獲致之沃斯田鐵相變溫度與該等合金之總組成無關。如本文中所用，“與總組成無關”一詞意指鎳鈦合金之沃斯田鐵起始 (A_s) 或沃斯田鐵完成 (A_f) 溫度中至少有一在熱處理後落於任何其他以類似方式處理且具有充份之鎳以於熱處理期間達到固溶度限值之鎳鈦合金之 10 °C 以內，如更詳細討論於下。

因此，如可由圖 1 之繪圖中看出，雖然較短延時熱程序可用以完成鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度之大體移動（亦即大體增高或降低沃斯田鐵相變溫度），但其等並非特別有用於完成對合金之沃斯田鐵相變溫度之可預期調整以便獲致與該合金之總組成無關之所欲沃斯田鐵相變溫度。

如前述，發明人相信與較短延時熱程序相關之變化可大幅歸因於熱處理期間在該合金內所獲致之不平衡狀態。然而，發明人觀察到將鎳鈦合金熱處理以於該合金內獲致組成平衡或近平衡狀態，可獲致可預期且穩定之相變溫度而尤其沃斯田鐵相變溫度。更明確言之，發明人已觀察到鎳鈦合金可熱處理以獲致一乃熱處理該材料之溫度所特有之穩定沃斯田鐵相變溫度，若該鎳鈦合金具有充份之鎳以於該熱處理溫度達到鎳在 TiNi 相中之固溶度限值（論述於下）。雖然無意受任何特定理論拘束或對本發明設限，一般相信在以一既定溫度熱處理該鎳鈦合金後所觀察到之穩定沃斯田鐵相變溫度乃該熱處理溫度時 TiNi 相中固溶體內

鎳之平衡或近平衡量所特有。

本文中雖不限制，然業界熟練人士均將認知在二元鎳鈦合金中，可存在於該TiNi相中穩定固溶體內之最大鎳含量隨溫度而變化。換言之，鎳在該TiNi相中之固溶度限值隨溫度而變化。如本文中所用，“固溶度限值”一詞意指在既定溫度時保留於該TiNi相中之最大鎳含量。換言之，該固溶度限值即在既定溫度時可存在於該TiNi相中固溶體內之鎳平衡量。舉例言之，本文中雖不限制，然如業界熟練人士所將明瞭，鎳在該TiNi相中之固溶度限值係由Ti-Ni平衡相圖中將TiNi及TiNi+TiNi₃相域分離之固溶度線予以提供。參閱 ASM Materials Engineering Dictionary, J.R. Davis編輯，ASM International, 1992 第432 頁（係以指述方式特定納入本文）。Ti-Ni相圖之一非限制性實例示於 K. Otsuka and T. Kakeshia 中第96頁。然而，測定該TiNi相中鎳固溶度限值之替代方法對業界熟練人士將成為明顯。

業界熟練人士亦將認知，若該TiNi相中之鎳含量超過一既定溫度時該TiNi相中之鎳固溶度限值（亦即該TiNi相以鎳超飽和），則鎳將傾向於沉澱離開溶液以形成一或更多富含鎳之沉澱物，從而舒解該超飽和現象。然而，由於該Ti-Ni系統內之擴散速率會緩慢，故該超飽和現象非瞬間舒解。為在該合金內達到平衡狀態卻會耗用相當之時間。反之，若該TiNi相中之鎳含量小於一既定溫度時之固溶度限值，則鎳將擴散入該TiNi相中直到達到該固溶度限值

爲止。又，爲在該合金內達到平衡狀態會耗用相當之時間。

此外，當鎳沉澱離開該TiNi相以形成富含鎳之沉澱物時，該合金之硬度及最終抗拉強度二者會因存在分布於整個合金內之鎳沉澱物而增高。此強度增高常稱爲“時效硬化”或“沉澱硬化”。參閱 ASM Materials Engineering Dictionary 第 339 頁。

如前述，鎳鈦合金之相變溫度受該合金組成強烈影響。明確言之，經發現在鎳鈦合金TiNi相中固溶體內之鎳含量將強烈影響該合金之相變溫度。舉例言之，經發現鎳鈦合金之 M_s 將大體隨該合金TiNi相中固溶體內之鎳含量增加而減小；而鎳鈦合金之 M_f 將大體隨該合金TiNi相中固溶體內之鎳含量減少而增大。參閱 R.J. Wasilewski 等人，"Homogeneity Range and the Martensitic Transformation in TiNi", 1971年一月之 Metallurgical Transactions, Vol. 2 第 229-238 頁。

然而，雖無意受任何特定理論拘束，但發明人相信當一既定溫度時鎳鈦合金TiNi相中固溶體內存在平衡或近平衡量之鎳時，該合金將具有一乃該既定溫度所特有之穩定沃斯田鐵相變溫度，而不管該合金之總組成爲何。換言之，只要該鎳鈦合金內存在充份之鎳以達到一既定熱處理溫度時該合金TiNi相中之鎳固溶度限值，則所有鎳鈦合金均應在以一特定熱處理溫度熱處理該等合金後具有實質相同之沃斯田鐵相變溫度，以於該熱處理溫度時在該等合金

TiNi相中固溶體內獲致平衡或近平衡量之鎳。因此，在熱處理一鎳鈦合金後所達到之穩定沃斯田鐵相變溫度乃於該特定熱處理溫度時該合金TiNi相中固溶體內平衡或近平衡量之鎳所特有者。

因此，本文中雖不限制，然在一既定溫度時鎳鈦合金TiNi相中固溶體內之鎳含量趨近平衡量（亦即固溶度限值）時，該合金之沃斯田鐵相變溫度應較少隨該溫度之額外熱處理而波動。換言之，將在該合金內觀察到組成平衡或近平衡狀態所特有之穩定沃斯田鐵相變溫度。

業界熟練人士亦將認知，若在熱處理後將該合金緩慢冷卻至室溫，則熱處理期間所獲致之平衡或近平衡狀態會喪失。因此，一般希欲在熱處理後將該鎳鈦合金冷卻以充份迅速保留熱處理期間所獲致之平衡或近平衡狀態。舉例言之，在熱處理該合金後，可將該合金氣冷、液體驟冷、或空氣驟冷。

現參考圖2，所示為二種不同鎳含量之鎳鈦合金之穩定沃斯田鐵相變溫度對老化溫度繪圖。該二鎳鈦合金係以指示之溫度等溫老化約24小時俾獲致穩定之沃斯田鐵相變溫度。如上述，該穩定之沃斯田鐵相變溫度乃於該熱處理溫度時該等合金TiNi相中固溶體內平衡或近平衡量之鎳所特有者。

此外，如可由圖2之繪圖看出，有可能熱處理鎳鈦合金以獲致所欲穩定沃斯田鐵相變溫度，方法為選擇一具有與其相關之實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度之穩定沃

斯田鐵相變溫度，然後以該溫度熱處理該鎳鈦合金以獲致該穩定沃斯田鐵相變溫度。由於可迅速測定對於一既定熱處理溫度之穩定沃斯田鐵相變溫度（例如藉等溫老化研究），故可能藉由熱處理該鎳鈦合金以於該合金內獲致組成平衡或近平衡狀態而以可預期方式調整鎳鈦合金 A_s 及 A_f 。此外，只要該合金之鎳含量足以達到所選擇熱處理溫度時之固溶度限值，則所獲致之穩定沃斯田鐵相變溫度將與該合金之總組成無關。如本文中就相變溫度方面所用，“實質上等於”一詞意指相變溫度彼此在 10°C 之內或以下。因此，雖非必要，實質上彼此相等之相變溫度可彼此相等。

現將說明本發明之各種非限制性具體形式。業界熟練人士均將明瞭，依據本發明某些具體形式之方法可與各種鎳鈦合金系統以及具有小幅組成變化敏感性之其他系統併同使用；然而，為闡明故，本發明之各方面業就二元鎳鈦合金系統予以說明。本文中雖不限制，然一般相信依據本發明某些具體形式之方法有用於處理包含鎳與鈦併同至少一其他合金化元件之二元、三元、及四元合金系統。舉例言之，為一般相信有用於本發明各種具體形式之三元鎳鈦合金系統包括但不限於：鎳－鈦－鉛；鎳－鈦－銅；及鎳－鈦－鐵合金系統。

在本發明之一非限制性具體形式中，一包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之鎳鈦合金予熱處理以提供所欲沃斯田鐵相變溫度。更明確言之，依據本發明此一具體形式，該方法包含選擇一所欲沃斯田鐵相變溫度，及熱處理該鎳鈦

合金以調整該合金TiNi相中固溶體內之鎳含量，以便於熱處理期間達到一實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度之穩定沃斯田鐵相變溫度。此外，如上述，只要存在於該鎳鈦合金中之鎳含量足以達到該熱處理溫度時之固溶度限值，則所獲致之沃斯田鐵相變溫度可與該合金之總組成無關。此外，雖非必要，依據此非限制性具體形式，該所欲沃斯田鐵相變溫度可在約 -100°C 至 100°C 範圍內。

本文中雖無意設限，然一般相信熱處理對包含50原子百分比鎳之鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度之效應過小而無商用性；而一般相信具有大於55原子百分比鎳之鎳鈦合金對商用處理而言過於脆弱。然而，業界熟練人士可能知曉某些包含大於55原子百分比鎳之鎳鈦合金之應用。在此等情況下，包含大於55原子百分比鎳之合金可併同本發明之各種具體形式使用。理論上，包含高至約75原子百分比鎳（亦即在TiNi+TiNi₃相域內）之合金應能依據本發明之各種具體形式處理；然而，熱處理此等高鎳合金所需時間以及此等高鎳合金之脆質使其等不完全適合大多數之商業應用。

依據本發明處理鎳鈦合金以提供所欲沃斯田鐵相變溫度之方法之另一非限制性具體形式包含選擇一包含大於50以迄55原子百分比鎳之鎳鈦合金，選擇所欲沃斯田鐵相變溫度，及熱處理所選擇之鎳鈦合金以調整該合金TiNi相中固溶體內之鎳含量，以便於熱處理期間達到一穩定沃斯田鐵相變溫度，該穩定沃斯田鐵相變溫度實質上等於該所欲

沃斯田鐵相變溫度。依據此非限制性具體形式，所選擇之鎳鈦合金包含充份之鎳以於熱處理期間達到一固溶度限值。此外，依據此非限制性具體形式，該穩定沃斯田鐵相變溫度可與該合金之總組成無關。此外，雖非必要，依據此非限制性具體形式，該所欲沃斯田鐵相變溫度可在約 -100°C 至 100°C 範圍內。

在本發明另一非限制性具體形式中，具有變化組成且包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之二或更多鎳鈦合金予處理以使該等合金具有所欲沃斯田鐵相變溫度。依據此非限制性具體形式，該方法包含選擇一所欲沃斯田鐵相變溫度，及使該等鎳鈦合金受到類似之熱處理，以便該等鎳鈦合金於熱處理後具有實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度之穩定沃斯田鐵相變溫度。如上述，只要該鎳鈦合金具有充份之鎳以於熱處理期間達到一固溶度限值，則該等合金之穩定沃斯田鐵相變溫度將與該等合金之總組成無關。此外，雖非必要，依據此非限制性具體形式，該所欲沃斯田鐵相變溫度可在約 -100°C 至 100°C 範圍內。如本文中所用，“類似之熱處理”一詞意指該等鎳鈦合金不論一起處理或分開處理，但均使用相同或類似之處理參數。

如上述，在鎳鈦合金凝固期間，該合金會變成在組成上離析。典型上，此種組成離析作用會造成該合金通體不同之相變溫度。此通常需要對該合金通體進行各別之組成調整，以便獲致均一之沃斯田鐵相變溫度。如業界熟練人士所將認知，此需要對該合金進行複雜之組成調整。然而

，發明人發現，依據本發明各種具體形式將組成離析之鎳鈦合金熱處理即可獲致該合金通體均一之沃斯田鐵相變溫度，而無需此類複雜之組成調整。

因此本之某些提供處理包括多個包含大於50以迄55原子百分比鎳之變化組成區域之鎳鈦合金以使每一區域各具有所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之方法。更明確言之，該方法包含熱處理該鎳鈦合金以調整該鎳鈦合金每一區域內TiNi相中固溶體內之鎳含量，以使該鎳鈦合金在熱處理後，該鎳鈦合金之每一區域各具有實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度之穩定沃斯田鐵相變溫度。

如上述，鎳自TiNi相中固溶體沉澱形成富含鎳之沉澱物會因沉澱硬化作用增加該鎳鈦合金之強度。因此，在本發明某些於熱處理期間形成富含鎳之沉澱物之具體形式中，經熱處理之鎳鈦合金可有利具有較該等合金在熱處理前為增加之抗拉強度及／或硬度。

現將討論依據本發明前述非限制性具體形式之合宜、非限制性鎳鈦金屬熱處理方法。依據本發明各種具體形式之鎳鈦合金熱處理方法包括但不限於等溫老化處理、階段或步級式老化處理、及控制式冷卻處理。如本文中所用，“等溫老化”一詞意指將該合金保持於一恆定爐溫之爐內達一段時間。然而，業界熟練人士均將認知，由於設備之限制，等溫老化處理期間會出現小幅爐溫波動。

舉例言之，在本發明之某些具體形式中，該鎳鈦合金之熱處理包括將該鎳鈦合金等溫老化。如上述，該鎳鈦合

金之熱處理溫度將取決於該所欲沃斯田鐵相變溫度。因此，舉例言之，在本發明鎳鈦合金熱處理包括鎳鈦合金等溫老化之某些具體形式中，以少於約 500 °C 之老化溫度獲致平衡或近平衡狀態所需之時間通常過長而對許多商業應用無使用性。此外，依據本發明之各種具體形式可利用溫度高於約 800 °C 之等溫老化；然而，以大於約 800 °C 之溫度老化之富含鎳合金傾向過於脆弱而對許多商業應用無使用性。然而，業界熟練人士可能知曉可使用低於 500 °C 或高於約 800 °C 之老化溫度之各種應用。因此，本發明之各具體形式意圖以低於約 500 °C 或高於 800 °C 之溫度熱處理鎳鈦合金。

業界熟練人士均將認知，獲致穩定沃斯田鐵相變溫度所需之等溫老化處理延時將部份視該合金（亦即條、線、板等等）之構形（或橫斷面面積）、老化溫度、以及該合金之總鎳含量而變化。舉例言之，本文中雖不限制然於熱處理超細鎳鈦合金線（亦即直徑小於約 0.03 吋之線）或鎳鈦合金箔之場合，依據本發明之各具體形式可利用至少 2 小時之等溫老化時間。在等溫老化較大橫斷面之合金之場合，老化時間可大於 2 小時，且至少可為 24 小時或更長。同樣，若熱處理具有較小橫斷面之合金，則等溫老化時間可小於 2 小時。

此外，在該鎳鈦合金之總組成較諸該熱處理溫度時之固溶度限值為極富含鎳及／或採用較低熱處理溫度以獲致所欲沃斯田鐵相變溫度之場合，獲致穩定沃斯田鐵相變溫

度所需之時間可較一些商業應用所需者為長。然而，發明人發現在極富含鎳合金內及／或於低熱處理溫度時獲致穩定沃斯田鐵相變溫度所需之時間可因採用下述階段式熱程序予以減少。

更明確言之，依據本發明之某些具體形式，將該鎳鈦合金熱處理以獲致一實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度之穩定沃斯田鐵相變溫度包括以一第一老化溫度將該鎳鈦合金老化繼而以一第二老化溫度將該鎳鈦合金老化，其中該第一老化溫度高於該第二老化溫度。依據此具體形式，該第二老化溫度係如上所詳述予選擇以獲致該所欲沃斯田鐵相變溫度。亦即，在以該第二老化溫度老化後，該合金將具有一實質上等於該所欲相變溫度且為該第二老化溫度時在該合金內之組成平衡或近平衡狀態所特有之穩定沃斯田鐵相變溫度。

雖無意受任何特定理論拘束，然一較該第二老化溫度高但低於該合金之固溶線溫度之第一老化溫度係選擇以增加該合金內之初始鎳擴散速率。其後，以一第二老化溫度將具有一實質上等於該所欲相變溫度之穩定沃斯田鐵相變溫度之鎳鈦合金老化而獲致該所欲沃斯田鐵相變溫度。雖非必要，在以該第二老化溫度老化後，該鎳鈦合金會在該TiNi相中固溶體內具有平衡量之鎳。

現參考圖3；所示為用二階段老化程序所老化之二種鎳鈦合金之沃斯田鐵相變溫度對老化時間繪圖。雖未指示於該繪圖上，在以566℃老化前，二者合金均以675℃老

化約24小時以增加該合金內之初始鎳擴散速率。其後，二者合金均如圖3之繪圖所指示以566℃老化。如可由圖3之繪圖看出，約72小時後獲致亦與該合金之總組成無關之穩定 A_s 及 A_f 溫度。反之，若該等合金係在單一階段老化程序中（亦即僅以566℃）等溫老化，由於此溫度時之較低鎳擴散作用及較高鎳含量，故獲致穩定相變溫度將需超過72小時之老化時間。

在依據本發明某些具體形式之二階段老化程序之一非限制性實例中，一鎳鈦合金以範圍為600℃至800℃之第一老化溫度等溫老化，繼而以一範圍為500℃至600℃之較低第二老化溫度老化。此外，雖非必要，該鎳鈦合金可以該第一老化溫度老化至少2小時，並以該第二老化溫度老化至少2小時。如上述，依據此具體形式，該穩定沃斯田鐵相變溫度係在以該第二老化溫度老化期間獲致。

業界熟練人士亦將認知，當該鎳鈦合金之超過鎳含量減小時，富含鎳沉澱物之成核作用驅動力亦減小。此外，若該合金將以一接近該合金固溶線溫度之溫度予熱處理以便獲致該所欲沃斯田鐵相變溫度，將富含鎳沉澱物之成核作用驅動力及速率在熱處理期間將非常低。因此，獲致實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度之穩定沃斯田鐵相變溫度所需之時間可較一些商業應用所需者為長。然而，發明人發現，獲致該穩定沃斯田鐵相變溫度所需之時間會因採用二階段熱程序而縮短。更明確言之，依據本發明之某些具體形式，將該鎳鈦合金熱處理以獲致一實質上等於該所

欲沃斯田鐵相變溫度包括以一第一老化溫度將該鎳鈦合金老化，繼而以一第二老化溫度將該鎳鈦合金老化，其中該第一老化溫度低於該第二老化溫度。

雖無意受任何特定理論拘束，然業界熟練人士將認知，富含鎳沉澱物自一超飽和TiNi相之均一成核作用驅動力可藉由將該合金之溫度降至低於該合金之固溶線溫度（亦即過冷卻至低於該合金之固溶線溫度）予以增大。因此，利用一低於獲致該所欲相變溫度所需之老化溫度之第一老化溫度，可增加富含鎳沉澱物之成核速率。然而，一旦於該第一老化溫度時產生核心，若增高該老化溫度，則沉澱物藉由鎳擴散之成長將更迅速出現。因此，在以該第一老化溫度將該鎳鈦合金老化後，將該鎳鈦合金以一高於該第一老化溫度之第二老化溫度予以老化。更明確言之，該第二老化溫度係經選擇以使於該第二老化溫度之老化期間所達到之穩定沃斯田鐵相變溫度實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度。

經發現，採用一使用一低於該第二老化溫度之第一老化溫度之二階段老化程序可將獲致一實質上等於一所欲沃斯田鐵相變溫度之穩定沃斯田鐵相變溫度所需之總老化時間縮短。在一依據本發明此具體形式之二階段老化程序之特定非限制性實例中，一鎳鈦合金以範圍為500 °C至600 °C之第一老化溫度等溫老化，繼以一範圍為600 °C至800 °C之第二老化溫度老化。此外，雖非必要，該鎳鈦合金可以該第一老化溫度老化至少2小時，並以該第二老化溫度

老化至少 2 小時。如上述，依據此具體形式，該穩定沃斯田鐵相變溫度係在以該第二老化溫度老化期間獲致。

現將討論處理鎳鈦合金以獲致一所欲相變溫度範圍之方法。如前述，記形合金之用途視該合金之相變溫度以及相變溫度範圍而定。如本文中所用，“相變溫度範圍”一詞意指一既定合金之既定相變起始與完成溫度間之差（亦即 $A_f - A_s$ 或 $M_s - M_f$ ）。如本文中所用，“沃斯田鐵相變溫度範圍”一詞意指一既定合金之 A_s 與 A_f 溫度間之差（亦即 $A_f - A_s$ ）。此外，如本文中就相變溫度方面所用，“實質上等於”一詞意指各相變溫度範圍彼此在 10°C 之內或以下。因此，雖非必要，實質上彼此相等之相變溫度可彼此相等。

本文中雖不限制，然於一些應用中所欲者乃狹窄之沃斯田鐵相變溫度範圍。一般而言，在利用鎳鈦合金超彈性之應用（例如，但不限於，天線及眼鏡架）中宜用狹窄之沃斯田鐵相變溫度範圍。然而在其他應用中，所欲者乃寬廣之沃斯田鐵相變溫度範圍。一般而言，寬廣之沃斯田鐵相變溫度範圍適宜於不同溫度需要不同程度相變之應用，例如，但不限於，溫度致動器。

再參考圖 1；如可由此圖中之繪圖看出，當老化時間增長時，該 55 原子 % Ni 合金及該 52 原子 % Ni 等二人二者之沃斯田鐵相變溫度範圍均降低。舉例言之，於 675°C 將該 52 原子 % Ni 合金老化 2 小時後，該合金具有約 18°C 之沃斯田鐵相變溫度範圍，而老化 6 小時後，該沃斯田鐵相變溫度

範圍約為 11°C 。然而，於 675°C 老化 24 小時後，該 52 原子 % Ni 合金具有小於約 5°C 之沃斯田鐵相變溫度範圍。此外，當老化時間增長而超過 24 小時之際，此沃斯田鐵相變溫度範圍不顯著改變。同樣，於 675°C 將該 55 原子 % Ni 合金老化 2 小時後，該合金具有約 21°C 之沃斯田鐵相變溫度範圍，而老化 6 小時後，該沃斯田鐵相變溫度範圍約為 13°C 。然而，於 675°C 老化 24 小時後，該 55 原子 % Ni 合金具有小於約 5°C 之沃斯田鐵相變溫度範圍。此外，當老化時間增長而超過 24 小時之際，此沃斯田鐵相變溫度範圍不顯著改變。

現參考圖 4 - 6；所示為就包含 55 原子百分比鎳之鎳鈦合金所得三個示意性差動掃描熱量計 ("DSC") 繪圖。圖 4 中之 DSC 繪圖係得自一以 650°C 等溫老化 2 小時之 55 原子百分比鎳合金。圖 5 中之 DSC 繪圖係以 650°C 將該 55 原子百分比鎳合金老化 24 小時後所得者，而圖 6 中之 DSC 繪圖係以 650°C 將該 55 原子百分比鎳合金老化 216 小時後所得者。

參考圖 4；通示以 40 之上方尖峰代表在該合金冷卻時出現麻田散體相變之溫度範圍。舉例言之，如圖 4 中所通示，該麻田散體相變起始於該合金之 M_s 溫度（通示以 42），而完成於該合金之 M_f 溫度（通示以 44）。通示以 45 之下方尖峰代表該合金加熱時出現沃斯田鐵相變之溫度範圍。舉例言之，如圖 4 中所示，該沃斯田鐵相變起始於該合金之 A_s 溫度（通示以 47），而完成於該合金之 A_f 溫度（通示

以 49) 。

如可由圖 4 - 6 中之 DSC 繪圖看出，該麻田散體及沃斯田鐵相變溫度範圍於 650 °C 隨老化時間增長而變窄。因此，舉例言之，上方尖峰 50 (圖 5 中) 較尖銳且較上方尖峰 40 (圖 4 中) 狹窄；而上方尖峰 60 (圖 6 中) 較尖銳且較上方尖峰 40 及上方尖峰 50 二者狹窄。同樣，下方尖峰 55 (圖 5 中) 較尖銳且較下方尖峰 45 (圖 4 中) 狹窄；而下方尖峰 65 (圖 6 中) 較尖銳且下方尖峰 45 及下方尖峰 55 二者狹窄。

如上述，隨同該沃斯田鐵相變溫度將該沃斯田鐵相變溫度範圍控制於一狹窄區間在某些應用中為屬合宜。因此，本發明之某些具體形式提供處理一包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之鎳鈦合金以獲致一所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之各種方法。更明確言之，該等方法包含在爐內以範圍為 500 °C 至 800 °C 之溫度將該鎳鈦合金等溫老化至少 2 小時，其中在等溫老化後，該鎳鈦合金具有一不大於 15 °C 之沃斯田鐵相變溫度範圍。雖非必要，依據此非限制性具體形式，老化時間可為至少 3 小時，至少 6 小時，且可為至少 24 小時，視該所欲沃斯田鐵相變溫度範圍以及其他事情而定。此外，依據此非限制性具體形式，等溫老化後所獲致之沃斯田鐵相變溫度範圍可不大於 10 °C，且可不大於 6 °C，部份視等溫老化條件而定。

此外，如上述，鎳鈦合金在凝固期間會變成在組成上離析。因此，本發明之各種具體形式亦意圖處理包括多個

包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之變化組成區域之鎳鈦合金以使每一區域各具有一所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之方法。依據此等具體形式，該方法包含將該鎳鈦合金等溫老化以調整該鎳鈦合金每一區域內 TiNi 相中固溶體內之鎳含量，其中於該鎳鈦合金等溫老化後，該鎳鈦合金之每一區域各具有一不大於 15℃ 之沃斯田鐵相變溫度範圍。雖非必要，依據此非限制性具體形式，老化時間可為至少 2 小時、至少 3 小時、至少 6 小時，及至少 24 小時，視該所欲沃斯田鐵相變溫度範圍以及其他事情而定。此外，依據此非限制性具體形式，等溫老化後所獲致之沃斯田鐵相變溫度範圍可不大於 10℃，且可不大於 6℃，部份視等溫老化條件而定。

如上述，隨同該沃斯田鐵相變溫度將該沃斯田鐵相變溫度範圍控制於一寬廣區間在某些應用中為屬合宜。因此，本發明之某些具體形式提供處理一包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之鎳鈦合金以獲致一所欲沃斯田鐵相變溫度及一所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之各種方法。更明確言之，該方法包含在爐內以第一老化溫度將該鎳鈦合金老化以獲致一穩定沃斯田鐵相變溫度，繼以一低於該第一老化溫度之第二老化溫度將該鎳鈦合金老化，其中在以該第二老化溫度將該鎳鈦合金老化後，該鎳鈦合金具有一實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之沃斯田鐵相變溫度範圍。此外，依據此非限制性具體形式，以該第二老化溫度老化時所獲致之相變溫度範圍大於以一第一老化溫度將鎳鈦合

金老化時所獲致之沃斯田鐵相變溫度。

在本發明另一非限制性具體形式中，處理該包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之鎳鈦合金以獲致一所欲相變溫度範圍之方法包含在爐內以一第一老化溫度將該鎳鈦合金老化以獲致一穩定沃斯田鐵相變溫度，繼以一高於該第一老化溫度之第二老化溫度將該鎳鈦合金老化，其中以該第二老化溫度老化後，該鎳鈦合金具有一實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之沃斯田鐵相變溫度範圍。此外，依據此非限制性具體形式，以該第二老化溫度老化時所獲致之相變溫度範圍大於以一第一老化溫度將鎳鈦合金老化時所獲致之沃斯田鐵相變溫度。

本發明之各種具體形式現將由以下非限制性之實例予以例示。

【實例】

實例 1

製備二種鎳鈦合金如下，其一含有約 52 原子百分比鎳而另一含有約 55 原子百分比鎳。將每一合金所需之純鎳及鈦合金化添加量稱重，並轉移至真空電弧重熔爐。然後將該等合金熔化繼而鑄造成長方形板。鑄造後，於是將每一鎳鈦合金熱作以細化晶粒結構。然後在任何老化處理前試圖測量該等合金之沃斯田鐵相變溫度（ A_s 及 A_f 二者）。然而，由於該等合金在組成上偏析，故不能測定該等沃斯田鐵相變溫度。其後，就表 1 中所示之時間及溫度在爐內將各合金之試樣等溫老化。

於每一老化時間間隔後，用彎曲自由恢復試驗測定各合金之沃斯田鐵相變溫度，其進行如下。將一初始為扁平之待測試樣本冷卻至約 -196°C （亦即低於該合金之 M_s ），方法為將該樣本浸入液態氮中。其後，用心軸將該試樣變形為倒 "U" 字形狀，後者亦浸入液態氮中予以冷卻。該心軸之直徑係依據下式選出：

$$D_n = T / \epsilon - T$$

式中 D_n 為心軸直徑， T 為樣本厚度，而 ϵ 為所需應變百分比（此處為 3 %）。其後將該倒 "U" 形樣本直接置於溫度低於該合金之疑似 A_s 約 10°C 之甲醇與液態氮浸浴內線性可變差分相變 ("LVDT") 探針下。含有該樣本及該 LVDT 探針之浸浴於是用一熱板加熱。當該浸浴內之樣本暖熱時，一旦該樣本之溫度達到該合金之 A_s 溫度，其即開始返回至其原本形狀（亦即扁平）。初始扁平形狀之返回在該合金之 A_f 溫度時完成。在該樣本溫熱時用該 LVDT 探針收集對應該樣本相對位移之資料，並將資料儲存於電腦內。然後繪製位移對溫度之圖形，並以曲線反曲點之近似值為準測定 A_s 及 A_f 溫度。明確言之，三條對應該圖形之三個區域（亦即該位移對溫度圖形具有較小斜率之低溫及高溫區域，以及圖形具有較大斜率之中間區域）之線性迴歸擬合線之交叉點予用以求出該試樣 A_s 及 A_f 溫度之近似值。

表 1

等溫老化溫度 °C	老化時間 小時	52原子 % Ni			55原子 % Ni		
		A _s	A _f	沃斯田鐵相變溫度範圍	A _s	A _f	沃斯田鐵相變溫度範圍
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

如可由表 1 看出，將任一合金老化 24 小時均可獲致穩定沃斯田鐵相變溫度（A_s 及 A_f 二者）。（即各合金以 675 °C 老化 24 小時後之 A_s 及 A_f 在相同條件下額外熱處理該鎳鈦合金 8 小時之際偏差不超過 10 °C。）此外，該等以 675 °C 老化 24 小時後所獲致之沃斯田鐵相變溫度亦與該鎳鈦合金之總組成無關。亦即，以 675 °C 熱處理該等合金 24 小時後該 55 原子 % Ni 合金之 A_s 在該 52 原子 % Ni 合金之 A_s 之 10 °C 以內；而以 675 °C 熱處理該等合金 24 小時後該 55 原子 % Ni 合金之 A_f 在該 52 原子 % Ni 合金之 A_f 之 10 °C 以內。一般相信以 675 °C 老化 72 小時後所觀察到之 A_s 及 A_f 降低不代表且可歸因於老化期間爐溫之波動。

相較之下，以 675 °C 將該等合金老化 6 小時後該 52 原

子 % Ni 合金之 A_s 及 A_f 與該 55 原子 % Ni 合金之 A_s 雖明顯為穩定，但該等沃斯田鐵相變溫度卻非與總組成無關。此外，於 675 °C 老化 2 小時後，二者合金之沃斯田鐵相變溫度既非穩定亦非與總組成無關。

以 650 °C 將該等合金老化 24 小時亦可獲致二者合金之穩定沃斯田鐵相變溫度 (A_s 及 A_f 二者)。(亦即各合金以 650 °C 老化約 24 小時後之 A_s 及 A_f 在相同條件下額外熱處理該鎳鈦合金 8 小時之際偏差不超過 10 °C。)此外，該等以 650 °C 老化 24 小時後所獲致之穩定沃斯田鐵相變溫度亦與該鎳鈦合金之總組成無關。亦即，以 650 °C 熱處理該等合金 24 小時後，該 55 原子 % Ni 合金之 A_s 在該 52 原子 % Ni 合金之 A_s 之 10 °C 以內；而以 650 °C 熱處理該等合金 24 小時後該 55 原子 % Ni 合金之 A_f 在該 52 原子 % Ni 合金之 A_f 之 10 °C 以內。

相較之下，以 650 °C 將該等合金老化 6 小時後，該 52 原子 % Ni 合金之 A_f 與該 55 原子 % Ni 合金之 A_s 及 A_f 雖明顯為穩定，但該等沃斯田鐵起始溫度卻非與總組成無關。此外，以 650 °C 老化 2 小時後，僅 55 原子 % Ni 合金之 A_f 明顯為穩定，但該等合金之 A_s 及 A_f 均非與該等合金之總組成無關。

本文中雖不限制，一般相信老化前該 55 原子 % Ni 合金 TiNi 相中固溶體內之初始鎳含量較該 52 原子 % Ni 合金接近 650 °C 時 TiNi 相中之鎳固溶度限值。因此，650 °C 時獲致該 55 原子 % 鎳合金之穩定沃斯田鐵相變溫度所需之老化時

第二老化溫度	老化時間	52原子% Ni			55原子% Ni		
°C	小時	A _s	A _r	沃斯田鐵相變溫度範圍	A _s	A _r	沃斯田鐵相變溫度範圍
600	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
	168	36	43	7	35	44	9
566	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

如可由表 2 看出，以 600 °C 之第二老化溫度將任一合金老化 24 小時均可獲致穩定沃斯田鐵相變溫度（A_s 及 A_r 二者）。（即各合金以 600 °C 老化 24 小時後之 A_s 及 A_r 在相同條件下額外熱處理該鎳鈦合金 8 小時之際偏差不超過 10 °C。）此外，該等以 600 °C 之該第二老化溫度老化 24 小時後所獲致之穩定沃斯田鐵相變溫度亦與該鎳鈦合金之總組成無關。亦即，以 600 °C 之第二老化溫度熱處理該等合金 24 小時後該 55 原子% Ni 合金之 A_s 在該 52 原子% Ni 合金之 A_s 之 10 °C 以內；而以 600 °C 之第二老化溫度熱處理該等合金 24 小時後該 55 原子% Ni 合金之 A_r 在該 52 原子% Ni 合金之 A_r 之 10 °C 以內。

相較之下，以 600 °C 之第二老化溫度將該等合金老化

6 小時後該 52 原子 % Ni 合金之 A_f 與該 55 原子 % Ni 合金之 A_s 及 A_f 雖明顯為穩定，但該等沃斯田鐵起始溫度卻非與總組成無關。此外，以 600 °C 之該第二老化溫度老化 2 小時後，該 52 原子 % Ni 合金之 A_s 及 A_f 均非穩定且該等沃斯田鐵起始溫度均非與總組成無關。

本文中雖不限制，一般相信老化前該 55 原子 % Ni 合金 TiNi 相中固溶體內之鎳含量較該 52 原子 % Ni 合金接近 600 °C 時 TiNi 相中之鎳固溶度限值。因此，600 °C 時獲致該 55 原子 % 鎳合金之穩定沃斯田鐵相變溫度所需之老化時間較該 52 原子 % Ni 合金短。然如表 2 指示，兼為穩定且與總組成無關之沃斯田鐵相變溫度可於 600 °C 將各合金老化 24 小時予以獲致。因此，可將相同之熱處理用於二者合金而不管合金之初始狀態為何。

如可由表 2 看出，以 566 °C 之第二老化溫度將任一合金老化 72 小時可獲致穩定沃斯田鐵相變溫度 (A_s 及 A_f 二者)。(亦即各合金以 566 °C 老化 72 小時後之 A_s 及 A_f 在相同條件下額外熱處理該鎳鈦合金 8 小時之際偏差不超過 10 °C。)此外，該等以 566 °C 之該第二老化溫度老化 72 小時後所獲致之穩定沃斯田鐵相變溫度亦與該鎳鈦合金之總組成無關。亦即，以 566 °C 之第二老化溫度熱處理該等合金 72 小時後，該 55 原子 % Ni 合金之 A_s 在該 52 原子 % Ni 合金之 A_s 之 10 °C 以內；而以 566 °C 之第二老化溫度熱處理該等合金 72 小時後該 55 原子 % Ni 合金之 A_f 在該 52 原子 % Ni 合金之 A_f 之 10 °C 以內。

相較之下，以 566 °C 之第二老化溫度將該等合金老化 24 小時後，該 52 原子 % Ni 合金之 A_f 與該 55 原子 % Ni 合金之 A_s 及 A_f 雖明顯為穩定，但該等沃斯田鐵起始溫度卻非與總組成無關。此外，以 566 °C 之該第二老化溫度老化 2 至 6 小時後，但該等沃斯田鐵相變溫度既非穩定亦與總組成無關。

此外，如表 2 中所示，以 600 °C 將該等鎳鈦合金老化 24 小時後所獲致之穩定沃斯田鐵相變溫度 (A_s 及 A_f) 低於以 566 °C 將該等鎳鈦合金老化 24 小時後所獲致之穩定沃斯田鐵相變溫度。雖無意受任何特定理論拘束，如前述，一般相信此可歸因於 600 °C 時與 566 °C 時該 TiNi 相中不同之鎳固溶度限值。換言之，600 °C 時在 TiNi 相中固溶體內具有平衡鎳含量之鎳鈦合金之特性沃斯田鐵相變溫度較 566 °C 時在 TiNi 相中固溶體內具有平衡鎳含量之鎳鈦合金之特性沃斯田鐵相變溫度為低。

再者，如表 2 中所示，於一既定老化溫度時二者合金之沃斯田鐵相變溫度範圍大體傾向於隨老化時間之增長而變窄。如前就沃斯田鐵相變溫度所討論，一般相信以 600 °C 所老化 55 原子 % Ni 合金之較小沃斯田鐵相變溫度範圍波動可歸因於該合金 TiNi 相中固溶體內具有接近以 600 °C 老化前之固溶度之鎳含量。

一般均將了解，本說明例示本發明之與清楚了解本發明相關之各個方面。為簡化本說明，本發明之某些對業界普通技術人士為明顯故而將無助更加了解本發明之各個方

面乃未予提出。雖然本發明已就某些具體形式加以說明，但業界普通技術人士在斟酌以上說明時將認知，本發明之多種修正及變化形式均可予以採用。本發明之所有此等變化及修正形式均意在由以上說明及下列申請專利範圍予以涵蓋。

伍、中文發明摘要：

本發明之各種具體形式提供各種處理包括大於50以迄55原子百分比鎳之鎳鈦合金以提供所欲沃斯田鐵相變溫度及／或沃斯田鐵相變溫度範圍之方法。在一具體形式中，該方法包含選擇一所欲沃斯田鐵相變溫度，以及熱處理該鎳鈦合金以調整該合金TiNi相中固溶體內之鎳含量，俾達到一穩定沃斯田鐵相變溫度，其中該穩定沃斯田鐵相變溫度實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度。

陸、英文發明摘要：

Embodiments of the present invention provide methods of processing nickel-titanium alloys including from greater than 50 up to 55 atomic percent nickel to provide a desired austenite transformation temperature and/or austenite transformation temperature range. In one embodiment, the method comprises selecting a desired austenite transformation temperature, and thermally processing the nickel-titanium alloy to adjust an amount of nickel in solid solution in a TiNi phase of the alloy such that a stable austenite transformation temperature is reached, wherein the stable austenite transformation temperature is essentially equal to the desired austenite transformation temperature.

圖 1

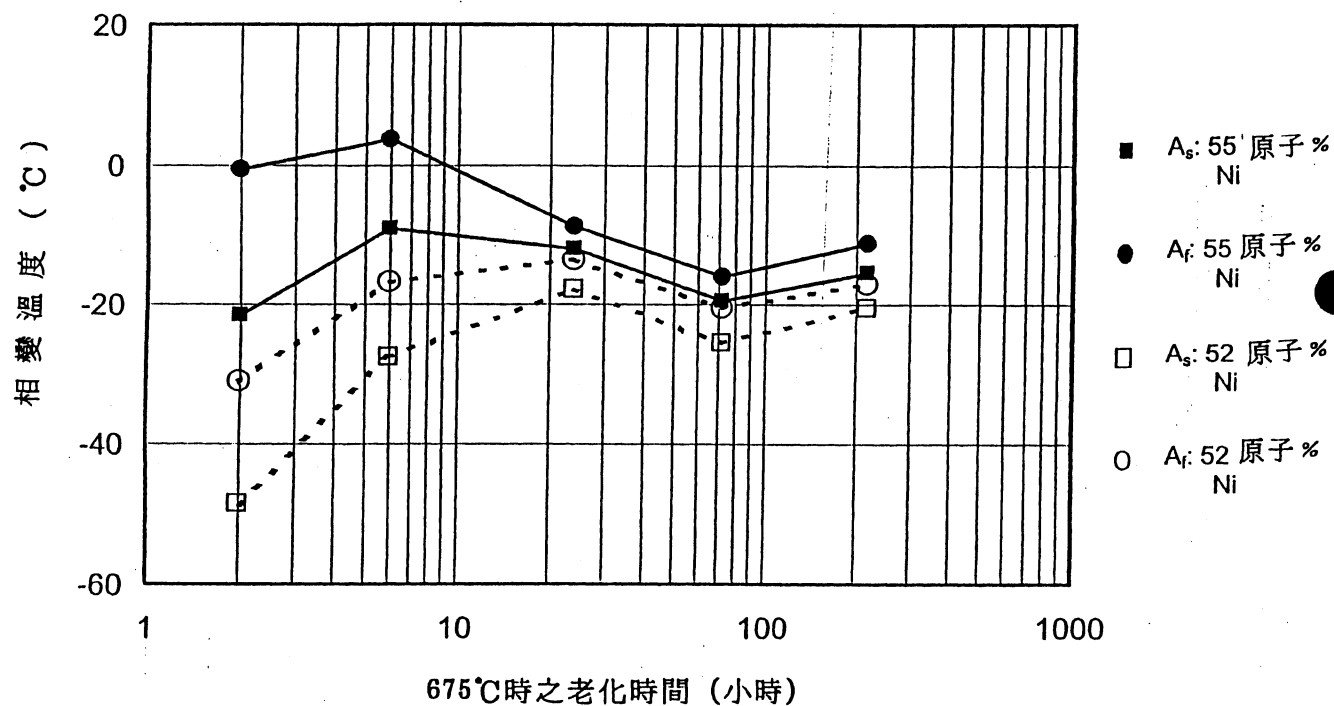


圖 2

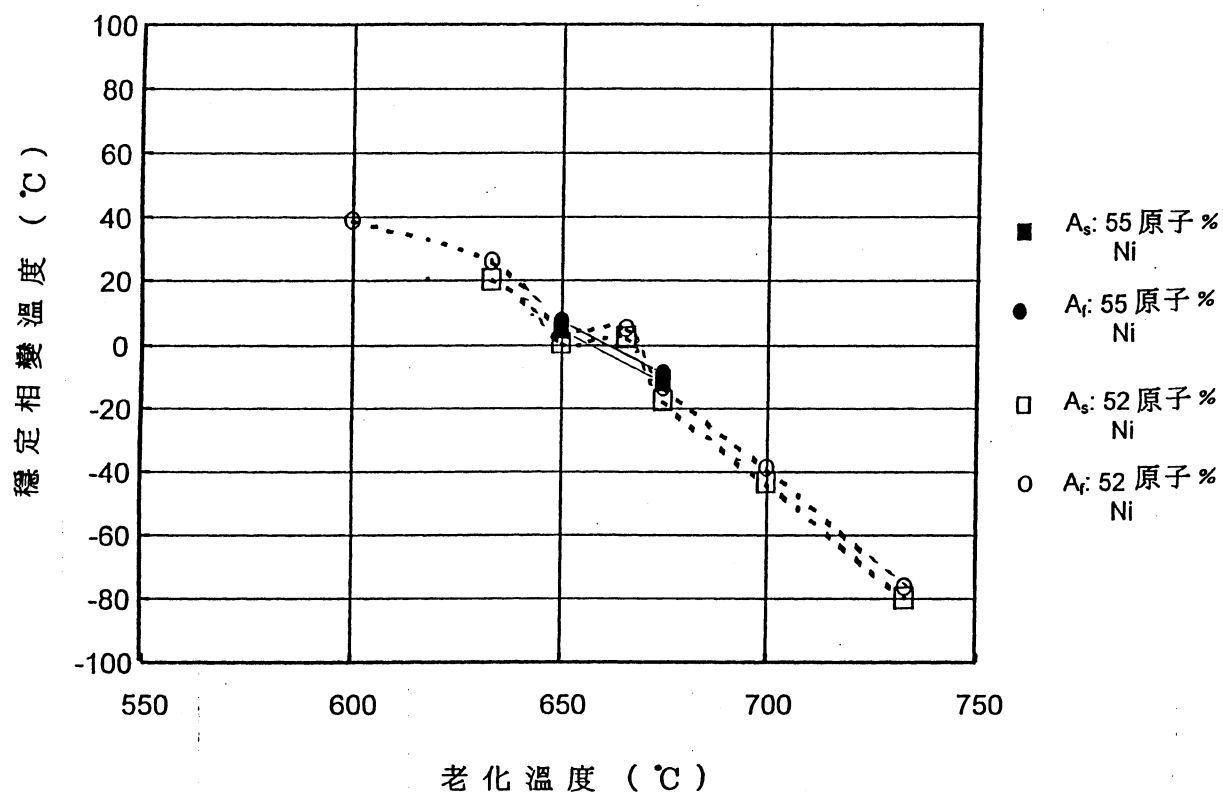


圖 3

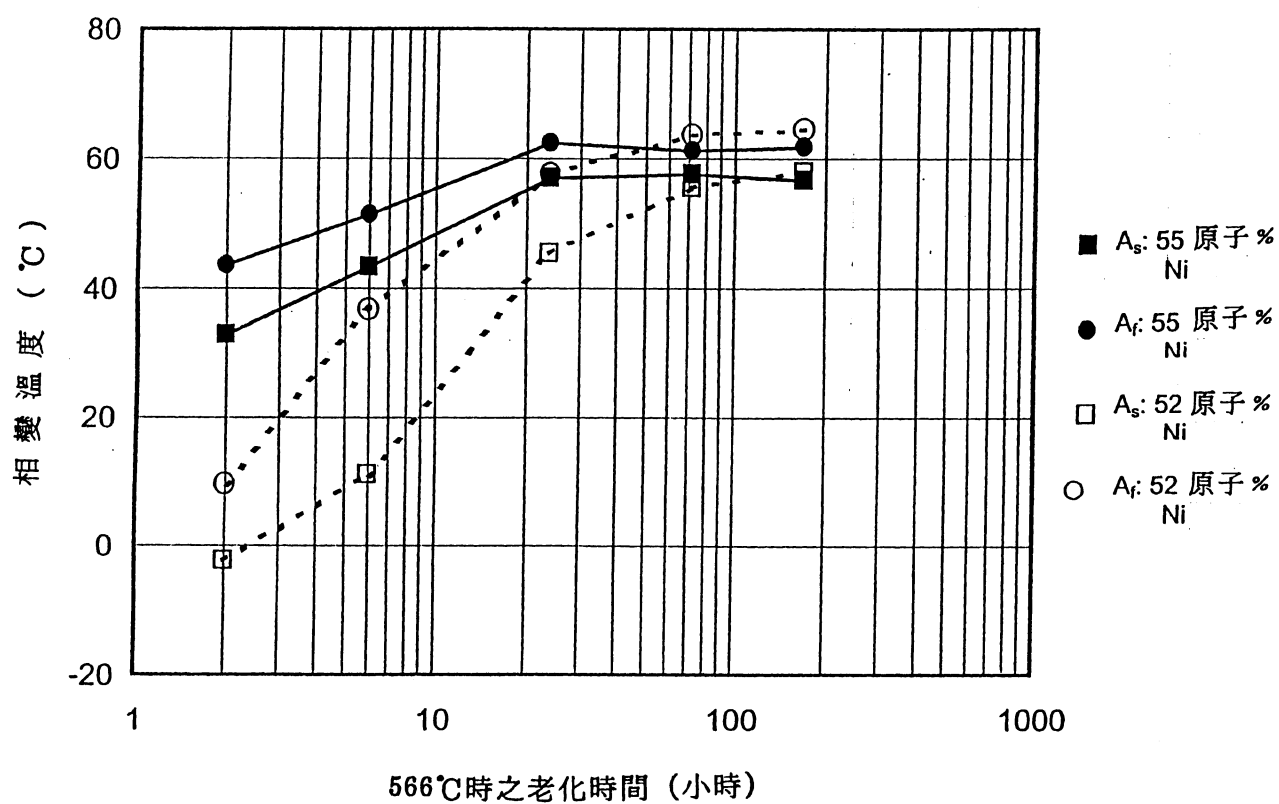


圖 4

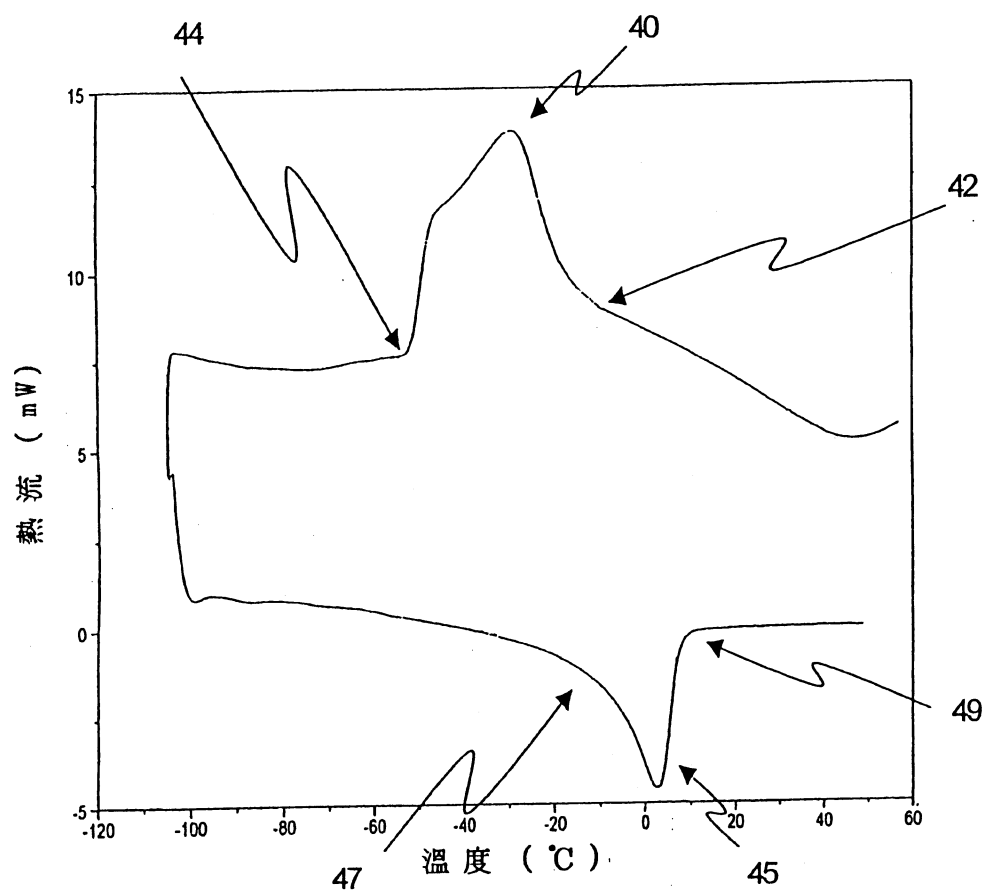


圖 5

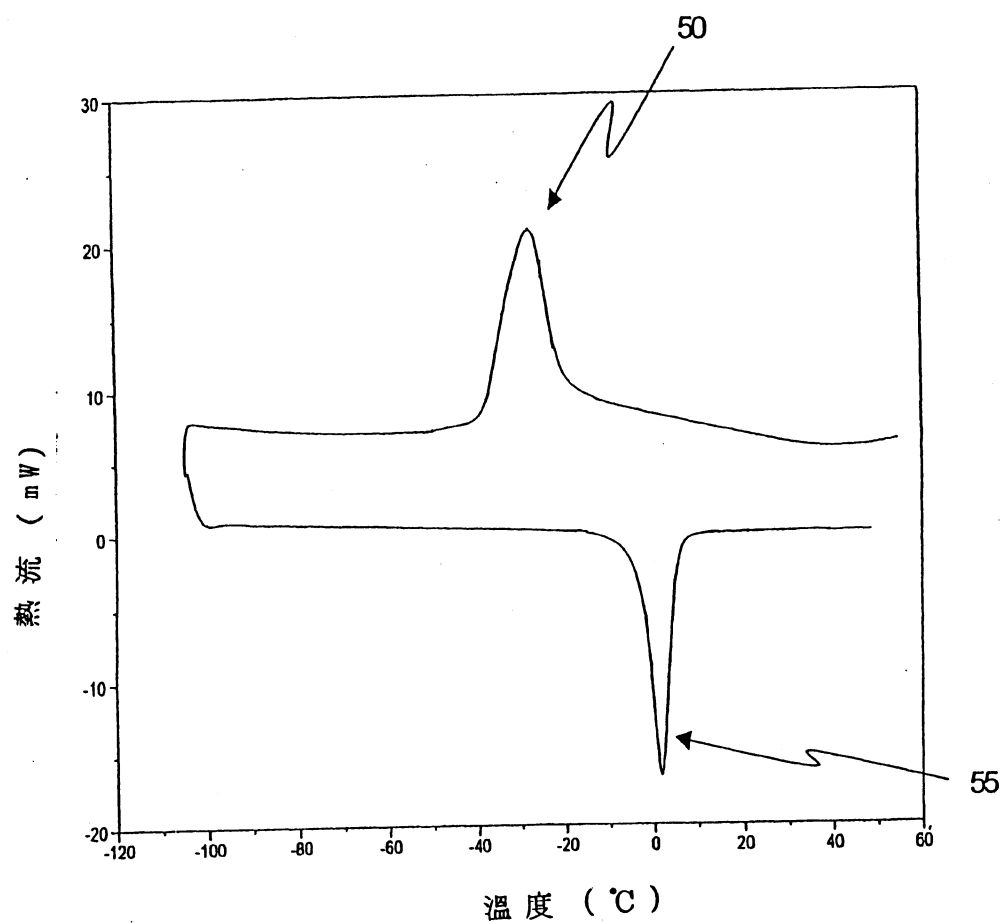
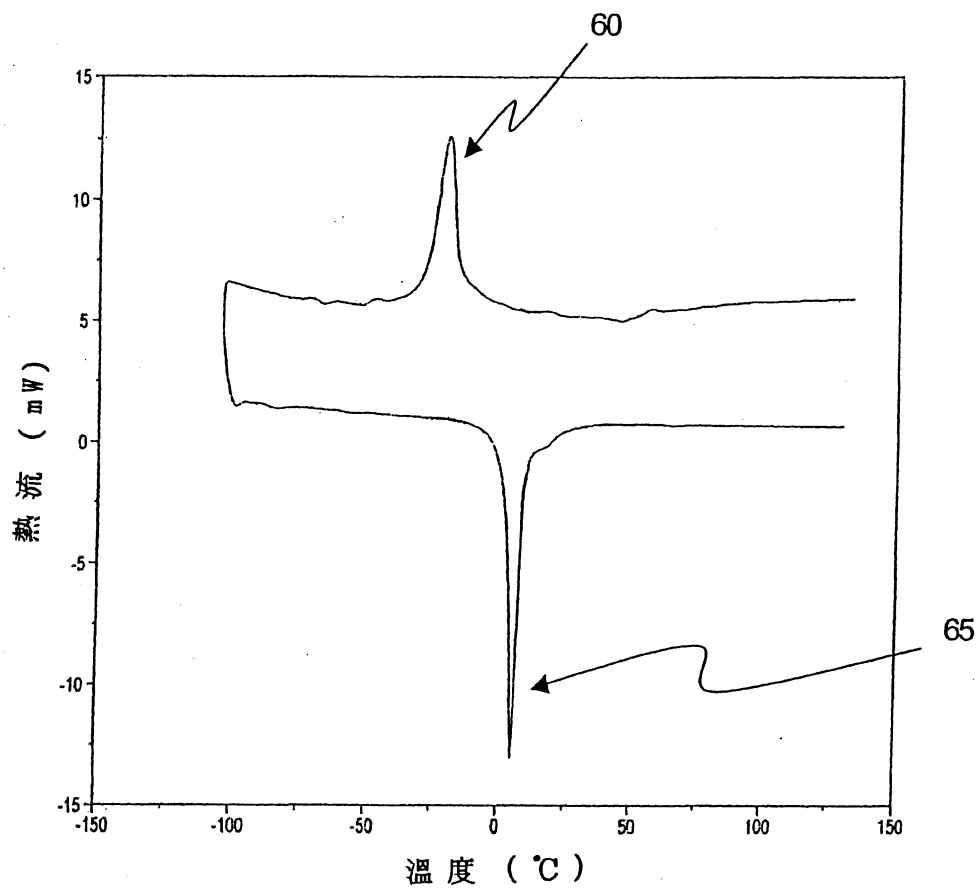


圖 6



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(本 案 無 關 機 械 裝 置 ， 無 可 指 定 作 為 代 表 之 圖)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

間較該 52 原子 % Ni 合金短。然如表 1 指示，兼為穩定且與總組成無關之沃斯田鐵相變溫度可於 650 °C 將各合金老化 24 小時予以獲致。因此，可將相同之熱處理用於二者合金而不管合金之初始狀態為何。

此外，如表 1 中所示，以 675 °C 將該等鎳鈦合金老化 24 小時後所獲致之穩定沃斯田鐵相變溫度 (A_s 及 A_f) 低於以 650 °C 將該等鎳鈦合金老化 24 小時後所獲致之穩定沃斯田鐵相變溫度。雖無意受任何特定理論拘束，如前述，一般相信此可歸因於 675 °C 時與 650 °C 時該 TiNi 相中不同之鎳固溶度限值。換言之，675 °C 時在 TiNi 相中固溶體內具有平衡鎳含量之鎳鈦合金之特性沃斯田鐵相變溫度較 675 °C 時在 TiNi 相中固溶體內具有平衡鎳含量之鎳鈦合金之特性沃斯田鐵相變溫度為低。

再者，如表 1 中所示，於一既定老化溫度時二者合金之沃斯田鐵相變溫度範圍大體傾向於隨老化時間之增長而變窄。

實例 2

用下列二階段式老化程序將依據以上實例 1 所製備二合金之額外試樣老化。該等合金於約 675 °C 之第一老化溫度老化 24 小時，繼而於一第二老化溫度老化，如下表 2 中所示。於每一老化時間間隔後，用以上實例 1 中所述彎曲自由恢復試驗測定各合金之沃斯田鐵相變溫度。

表 2

十、申請專利範圍：

1. 一種處理包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之鎳鈦合金以提供一所欲沃斯田鐵相變溫度之方法，該方法包含：

選擇該所欲沃斯田鐵相變溫度；以及

熱處理該鎳鈦合金以調整該合金 TiNi 相中固溶體內之鎳含量，俾於熱處理該鎳鈦合金期間達到一穩定沃斯田鐵相變溫度，其中該穩定沃斯田鐵相變溫度實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度，其中該鎳鈦合金包含充份之鎳以於熱處理該鎳鈦合金期間達到一固溶度限值。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該所欲沃斯田鐵相變溫度範圍為 -100°C 至 100°C 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在熱處理該鎳鈦合金後，該鎳鈦合金之該穩定沃斯田鐵相變溫度與該鎳鈦合金之總組成無關。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中熱處理該鎳鈦合金包括將該鎳鈦合金等溫老化。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該鎳鈦合金係以 500°C 至 800°C 之溫度等溫老化。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中熱處理該鎳鈦合金包括將該鎳鈦合金等溫老化至少 2 小時。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中熱處理該鎳鈦合金包括將該鎳鈦合金等溫老化至少 24 小時。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中熱處理該鎳鈦合金包括以一第一老化溫度將該鎳鈦合金老化，繼而以一第二老化溫度將該鎳鈦合金老化，該第一老化溫度高於該

第二老化溫度。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該第一老化溫度範圍為 600 °C 至 800 °C 而該第二老化溫度範圍為 500 °C 至 600 °C。

10.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該鎳鈦合金在以該第二老化溫度老化期間達到該穩定沃斯田鐵相變溫度。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中熱處理該鎳鈦合金包括以一第一老化溫度將該鎳鈦合金老化，繼而以一第二老化溫度將該鎳鈦合金老化，該第一老化溫度低於該第二老化溫度。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該第一老化溫度範圍為 500 °C 至 600 °C 而該第二老化溫度範圍為 600 °C 至 800 °C。

13.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該鎳鈦合金在以該第二老化溫度老化期間達到該穩定沃斯田鐵相變溫度。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鎳鈦合金為二元鎳鈦合金。

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鎳鈦合金尚包含至少一額外之合金化元素。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該至少一額外之合金化元素係由銅、鐵、及鉛所組成集團中選出。

17.一種處理鎳鈦合金以提供一所欲沃斯田鐵相變溫度

之方法，該方法包含：

選擇一包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之鎳鈦合金；

選擇該所欲沃斯田鐵相變溫度；以及

熱處理所選擇之鎳鈦合金以調整該合金 TiNi 相中固溶體內之鎳含量，俾於熱處理所選擇之鎳鈦合金期間達到一穩定沃斯田鐵相變溫度，該穩定沃斯田鐵相變溫度實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度；而

其中所選擇之鎳鈦合金包含充份之鎳以於熱處理所選擇之鎳鈦合金期間達到一固溶度限值。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中在熱處理該鎳鈦合金後，該鎳鈦合金之該穩定沃斯田鐵相變溫度與該鎳鈦合金之總組成無關。

19. 一種處理至少二具有包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之變化組成之鎳鈦合金以獲致一所欲沃斯田鐵相變溫度之方法，該方法包含：

選擇該所欲沃斯田鐵相變溫度；以及

使該等鎳鈦合金接受類似之熱處理，俾於熱處理後該等鎳鈦合金均具有穩定沃斯田鐵相變溫度，該等穩定沃斯田鐵相變溫度實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度，其中該至少二鎳鈦合金包含充份之鎳以於熱處理期間達到一固溶度限值。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中熱處理該至少二鎳鈦合金包括將該至少二鎳鈦合金等溫老化。

21. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中熱處理該至少二鎳鈦合金包括以一第一老化溫度將該至少二鎳鈦合金老化，繼而以一第二老化溫度將該至少二鎳鈦合金老化，該第一老化溫度高於該第二老化溫度。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該至少二鎳鈦合金在以該第二老化溫度老化期間達到該穩定沃斯田鐵相變溫度。

23. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中熱處理該至少二鎳鈦合金包括以一第一老化溫度將該至少二鎳鈦合金老化，繼而以一第二老化溫度將該至少二鎳鈦合金老化，該第一老化溫度低於該第二老化溫度。

24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該至少二鎳鈦合金在以該第二老化溫度老化期間達到該穩定沃斯田鐵相變溫度。

25. 一種處理包括多個包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之變化組成區域之鎳鈦合金以使每一區域各具有一所欲沃斯田鐵相變溫度之方法，該方法包含：

熱處理該鎳鈦合金以調整該鎳鈦合金每一區域內之 TiNi 相中固溶體內之鎳含量，

其中在熱處理該鎳鈦合金後，該鎳鈦合金之每一區域各具有一實質上等於該所欲沃斯田鐵相變溫度之穩定沃斯田鐵相變溫度。

26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中熱處理該鎳鈦合金包括將該鎳鈦合金等溫老化。

27. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中熱處理該鎳鈦合金包括以一第一老化溫度將該鎳鈦合金老化，繼而以一第二老化溫度將該鎳鈦合金老化，該第一老化溫度高於該第二老化溫度。

28. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該鎳鈦合金在以該第二老化溫度老化期間達到該穩定沃斯田鐵相變溫度。

29. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中熱處理該鎳鈦合金包括以一第一老化溫度將該鎳鈦合金老化，繼而以一第二老化溫度將該鎳鈦合金老化，該第一老化溫度低於該第二老化溫度。

30. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中該鎳鈦合金在以該第二老化溫度老化期間達到該穩定沃斯田鐵相變溫度。

31. 一種處理包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之鎳鈦合金以獲致一所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之方法，該方法包含在爐內以範圍為 500 °C 至 800 °C 之溫度將該鎳鈦合金等溫老化至少 2 小時，其中該鎳鈦合金於老化後具有一不大於 15°C 之沃斯田鐵相變溫度範圍。

32. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中於老化後該沃斯田鐵相變溫度範圍不大於 10°C。

33. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中於老化後該沃斯田鐵相變溫度範圍不大於 6 °C。

34. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該鎳鈦合金為

二元鎳鈦合金。

35.如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該鎳鈦合金尚包含至少一額外之合金化元素。

36.如申請專利範圍第 35 項之方法，其中該至少一額外之合金化元素係由銅、鐵、及鉛所組成集團中選出。

37.一種處理包括多個包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之變化組成區域之鎳鈦合金以使每一區域各具有一所欲沃斯田鐵相變溫度之方法，該方法包含：

將該鎳鈦合金等溫老化以調整該鎳鈦合金每一區域內之 TiNi 相中固溶體內之鎳含量，

其中在將該鎳鈦合金等溫老化後，該鎳鈦合金之每一區域各具有一不大於 15℃ 之沃斯田鐵相變溫度範圍。

38.如申請專利範圍第 37 項之方法，其中於老化後該沃斯田鐵相變溫度範圍不大於 10℃。

39.如申請專利範圍第 37 項之方法，其中於老化後該沃斯田鐵相變溫度範圍不大於 6 °C。

40.一種處理包含大於 50 以迄 55 原子百分比鎳之鎳鈦合金以獲致一所欲沃斯田鐵相變溫度範圍之方法，該方法包含：

在爐內以一第一老化溫度將該鎳鈦合金老化以獲致一穩定沃斯田鐵相變溫度；以及

以一不同於該第一老化溫度之第二老化溫度將該鎳鈦合金老化，其中在以該第二老化溫度老化後，該鎳鈦合金具有一實質上等於該所欲相變溫度範圍之沃斯田鐵相變

溫度範圍。

41. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該第二老化溫度低於該第一老化溫度。

42. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該第二老化溫度高於該第一老化溫度。

43. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中以該第二老化溫度將該鎳鈦合金老化後所獲致之沃斯田鐵相變溫度範圍大於以該第一老化溫度將該鎳鈦合金老化後所獲致之沃斯田鐵相變溫度範圍。