



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월10일
(11) 등록번호 10-2054539
(24) 등록일자 2019년12월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22F 1/00 (2006.01) C22C 14/00 (2006.01)
C22C 19/00 (2006.01)
 - (52) CPC특허분류
C22F 1/006 (2013.01)
C22C 14/00 (2013.01)
 - (21) 출원번호 10-2015-7006255
 - (22) 출원일자(국제) 2014년02월27일
심사청구일자 2019년02월08일
 - (85) 번역문제출일자 2015년03월11일
 - (65) 공개번호 10-2015-0130959
 - (43) 공개일자 2015년11월24일
 - (86) 국제출원번호 PCT/US2014/018846
 - (87) 국제공개번호 WO 2014/189580
국제공개일자 2014년11월27일
 - (30) 우선권주장
13/843,748 2013년03월15일 미국(US)
 - (56) 선행기술조사문헌
JP62188735 A*
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 34 항

- (73) 특허권자
에이티아이 프로퍼티즈 엘엘씨
미국, 오레곤 97321-0580, 알바니, 1600 엔.이.
올드 살렘 로드
- (72) 발명자
반 도렌, 브라이언
미국, 오레곤 97322, 알바니, 3819 퍼우드 서클
에스이
슐레겔, 스콧
미국, 오레곤 93721, 알바니, 2586 엔더블유 오차
드 헤이즈 에비뉴
비스만, 요세프
미국, 알라바마 35803, 헌츠빌, 2505 슬레이트 드
라이브
- (74) 대리인
강명구, 이경민

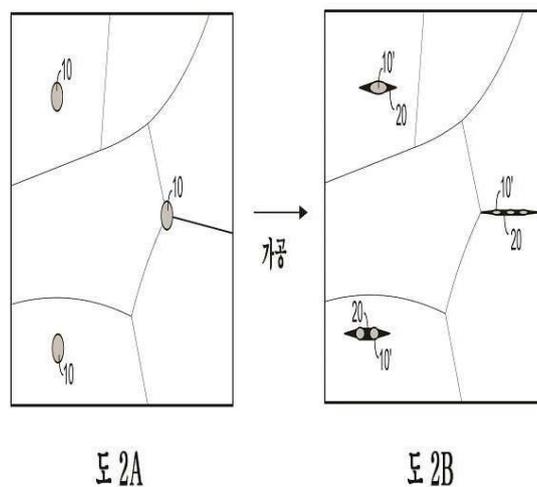
심사관 : 이상훈

(54) 발명의 명칭 니켈-티타늄 합금의 열-기계 가공

(57) 요약

니켈-티타늄 밀 제품 제조 공정이 개시된다. 니켈-티타늄 합금 가공물이 500°C 미만의 온도에서 냉간 가공된다. 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물은 열간 등방 가압된다(HIP'ed).

대표도



(52) CPC특허분류
C22C 19/007 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
US04769087 A*
WO2001012359 A1
JP2009013461 A
US20120039740 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는, 주조된 니켈-티타늄 합금으로부터의 니켈-티타늄 밀 제품 제조 공정:

니켈-티타늄 합금 빌릿을 제조하기 위하여 500°C 이상의 온도에서 니켈-티타늄 합금 잉곳을 열간 단조하는 단계;

니켈-티타늄 합금 가공물을 제조하기 위하여 500°C 이상의 온도에서 니켈-티타늄 합금 빌릿을 열간 바압연하는 단계;

니켈-티타늄 합금 바를 제조하기 위하여 500°C 미만의 온도에서 니켈-티타늄 합금 가공물을 냉간 인발하는 단계; 및

냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 바를 700°C 내지 1000°C 범위의 온도 및 3,000 psi 내지 25,000 psi 범위의 압력에서 작동하는 HIP 가열로에서 최소 0.25 시간 동안 열간 등방 가압하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 니켈-티타늄 합금 바는 800°C 내지 950°C 범위의 온도 및 10,000 psi 내지 17,000 psi 범위의 압력에서 작동하는 HIP 가열로에서 최소 1.0 시간 동안 열간 등방 가압(HIP)되는 공정.

청구항 3

제1항에 있어서, 열간 단조 및 열간 바압연은 600°C 내지 900°C 범위의 최초 가공물 온도에서 독립적으로 수행되는 공정.

청구항 4

제1항에 있어서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 주위 온도에서 냉간 인발되는 공정.

청구항 5

다음 단계를 포함하는, 주조된 니켈-티타늄 합금으로부터의 니켈-티타늄 밀 제품 제조 공정:

500°C 이상의 온도에서 니켈-티타늄 합금 가공물을 열간 가공하는 단계;

500°C 미만의 온도에서 열간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 냉간 가공하는 단계; 및

냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 700°C 내지 1000°C 범위의 온도 및 3,000 psi 내지 50,000 psi 범위의 압력에서 작동되는 HIP 가열로에서 최소 0.25 시간 동안 열간 등방 가압하는 단계.

청구항 6

제5항에 있어서, 열간 가공은 600°C 내지 900°C 범위의 최초 가공물 온도에서 수행되는 공정.

청구항 7

제5항에 있어서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 주위 온도에서 냉간 가공되는 공정.

청구항 8

다음 단계를 포함하는, 주조된 니켈-티타늄 합금으로부터의 니켈-티타늄 밀 제품 제조 공정:

500°C 이상의 온도에서 니켈-티타늄 합금 가공물을 열간 가공하는 단계; 500°C 미만의 온도에서 니켈-티타늄 합금 가공물을 냉간 가공하는 단계; 및

냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 열간 등방 가압하는 단계.

청구항 9

제8항에 있어서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 100℃ 미만의 온도에서 냉간 가공되는 공정.

청구항 10

제8항에 있어서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 주위 온도에서 냉간 가공되는 공정.

청구항 11

제8항에 있어서, 다음 단계를 포함하는 공정:

- 주위 온도의 제1 냉간 가공 작업에서 니켈-티타늄 합금 가공물을 냉간 가공하는 단계;
- 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 소둔하는 단계;
- 주위 온도의 제2 냉간 가공 작업에서 니켈-티타늄 합금 가공물을 냉간 가공하는 단계; 및
- 2회 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 열간 등방 가압하는 단계.

청구항 12

제11항에 있어서, 제2 냉간 가공 작업 이후 및 열간 등방 가압 이전에, 니켈-티타늄 합금 가공물이 다음을 거치는 것을 추가로 포함하는 공정:

- 최소 하나의 추가적인 중간 소둔 작업; 및
- 주위 온도에서 최소 하나의 추가적인 냉간 가공 작업 .

청구항 13

제11항에 있어서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 700℃ 내지 900℃ 범위의 온도에서 소둔되는 공정.

청구항 14

제8항에 있어서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 700℃ 내지 1000℃ 범위의 온도 및 3,000 psi 내지 50,000 psi 범위의 압력에서 작동하는 HIP 가열로에서 최소 0.25 시간 동안 열간 등방 가압(HIP)되는 공정.

청구항 15

제8항에 있어서, 열간 가공은 600℃ 내지 900℃ 범위의 최초 가공물 온도에서 수행되는 공정.

청구항 16

다음 단계를 포함하는, 제조된 니켈-티타늄 합금으로부터의 니켈-티타늄 밀 제품 제조 공정:

- 500° C 미만의 온도에서 니켈-티타늄 합금 가공물을 냉간 가공하는 단계; 및
- 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 열간 등방 가압하는 단계;

여기서 니켈-티타늄 합금 가공물은 적어도 35 중량 퍼센트 티타늄 및 적어도 45 중량 퍼센트 니켈을 포함함.

청구항 17

제16항에 있어서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 100° C 미만의 온도에서 냉간 가공되는 공정.

청구항 18

제16항에 있어서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 주위 온도에서 냉간 가공되는 공정.

청구항 19

제16항에 있어서, 다음 단계를 포함하는 공정:

주위 온도의 제1 냉간 가공 작업에서 니켈-티타늄 합금 가공물을 냉간 가공하는 단계;
냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 소둔하는 단계;
주위 온도의 제2 냉간 가공 작업에서 니켈-티타늄 합금 가공물을 냉간 가공하는 단계; 및
2회 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 열간 등방 가압하는 단계.

청구항 20

제19항에 있어서, 제2 냉간 가공 작업 이후 및 열간 등방 가압 이전에, 니켈-티타늄 합금 가공물이 다음을 거치는 것을 추가로 포함하는 공정:

최소 하나의 추가적인 중간 소둔 작업; 및
주위 온도에서 최소 하나의 추가적인 냉간 가공 작업.

청구항 21

제19항에 있어서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 700° C 내지 900° C 범위의 온도에서 소둔되는 공정.

청구항 22

제16항에 있어서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 700° C 내지 1000° C 범위의 온도 및 3,000 psi 내지 50,000 psi 범위의 압력에서 작동하는 HIP 가열로에서 열간 등방 가압 (HIP)되는 공정.

청구항 23

제16항에 있어서, 냉간 가공하는 단계 이전에 니켈-티타늄 합금 가공물을 500° C 이상의 최초 가공물 온도에서 열간 가공하는 단계를 추가로 포함하는 공정.

청구항 24

제23항에 있어서, 열간 가공은 600° C 내지 900° C 범위의 최초 가공물 온도에서 수행되는 공정.

청구항 25

제23항에 있어서, 열간 가공은 다음 단계를 포함하는 공정:

니켈-티타늄 합금 빌릿을 제조하기 위하여 500° C 이상의 온도에서 니켈-티타늄 합금 잉곳을 열간 단조하는 단계; 및
500° C 이상의 온도에서 니켈-티타늄 합금 빌릿을 열간 바 압연하는 단계.

청구항 26

제25항에 있어서, 열간 단조 및 열간 바 압연은 600° C 내지 900° C 범위의 최초 가공물 온도에서 독립적으로 수행되는 공정.

청구항 27

제16항에 있어서, 다음 단계를 포함하는 공정:

냉간 가공은 니켈-티타늄 합금 가공물 중의 비금속 개재물의 크기 및 면적 분율을 감소시키고;
그리고
열간 등방 가압이 니켈-티타늄 합금 가공물 중의 기공을 감소시키는 공정.

청구항 28

다음 단계를 포함하는, 주조된 니켈-티타늄 합금으로부터의 니켈-티타늄 밀 제품 제조 공정:

주위 온도의 제1 냉간 가공 작업에서 니켈-티타늄 합금을 냉간 가공하는 단계;
냉간 가공된 니켈-티타늄 합금을 소둔하는 단계;

주위 온도의 제2 냉간 가공 작업에서 니켈-티타늄 합금을 냉간 가공하는 단계; 및
2회 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금을 열간 등방 가압하는 단계.

청구항 29

제28항에 있어서, 제2 냉간 가공 작업 이후 및 열간 등방 가압 이전에, 니켈-티타늄 합금이 다음을 거치는 것을 추가로 포함하는 공정:

최소 하나의 추가적인 중간 소둔 작업; 및
주위 온도에서 최소 하나의 추가적인 냉간 가공 작업.

청구항 30

제29항에 있어서, 니켈-티타늄 합금은 700° C 내지 900° C 범위의 온도에서 소둔되는 공정.

청구항 31

다음 단계를 포함하는, 주조된 니켈-티타늄 합금으로부터의 니켈-티타늄 밀 제품 제조 공정:

500° C 이상의 최초 가공물 온도에서 니켈-티타늄 합금을 열간 가공하는 단계;
열간 가공하는 단계 이후, 500° C 미만의 온도에서 니켈-티타늄 합금을 냉간 가공하는 단계;
및
냉간 가공된 니켈-티타늄 합금을 열간 등방 가압하는 단계.

청구항 32

제31항에 있어서, 열간 가공은 600° C 내지 900° C 범위의 최초 합금 온도에서 수행되는 공정.

청구항 33

제31항에 있어서, 열간 가공은 다음 단계를 포함하는 공정:

니켈-티타늄 합금 빌릿을 제조하기 위하여 500° C 이상의 온도에서 니켈-티타늄 합금을 열간 단조하는 단계; 및
500° C 이상의 온도에서 니켈-티타늄 합금 빌릿을 열간 바 압연하는 단계.

청구항 34

제33항에 있어서, 열간 단조 및 열간 바 압연은 600° C 내지 900° C 범위의 최초 합금 온도에서 독립적으로 수행되는 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 니켈-티타늄 합금 밀 제품(mill product)을 제조하기 위한 공정 및 본 명세서에 기재된 공정에 의하여 제조된 밀 제품에 관련된다.

배경 기술

[0002] 배경

[0003] 등원자(equiatomic) 및 근-등원자(near-equiatomic) 니켈-티타늄 합금은 "형상기억" 및 "초탄성" 특성 모두를 보유한다. 더욱 구체적으로, 통상적으로 "니티놀" 합금으로 지칭되는 이들 합금은, 합금의 마르텐사이트 시작 온도("M_s") 아래의 온도로 냉각하면 모상(통상적으로 오스테나이트 상으로 지칭됨)으로부터 적어도 하나의 마르텐사이트 상으로의 마르텐사이트 변태를 겪는 것으로 공지이다. 이러한 변태는 합금의 마르텐사이트 완료 온도("M_f")로 냉각하면 완결된다. 더욱이, 변태는 재료가 오스테나이트 완료 온도("A_f") 위의 온도로 가열될 때 가역

적이다.

[0004] 이러한 가역적인 마르텐사이트 변태는 합금의 형상기억 특성을 유발한다. 예를 들어, 니켈-티타늄 형상기억 합금은 오스테나이트 상에 (즉, 합금의 A_f 위의 온도에) 있는 동안 제1형상으로 성형되고, 추후 M_f 아래의 온도로 냉각되어 제2형상으로 변형될 수 있다. 재료가 합금의 오스테나이트 시작 온도 (" A_s ") (즉, 오스테나이트로의 전이가 시작되는 온도) 아래에 머무르는 한, 합금은 제2형상을 유지할 것이다. 그러나, 형상기억 합금이 A_f 위의 온도로 가열될 경우, 합금은 물리적으로 제한되지 않을 경우 제1형상으로 되돌아갈 것이고, 또는 제한될 때는 또 다른 물품에 응력을 가할 수 있다. 가역적 오스테나이트-마르텐사이트 열-유도 전이, 따라서 용어 "형상기억"으로 인하여, 니켈-티타늄 합금으로써 최대 8%의 회복 변형량(recoverable strain)이 일반적으로 달성 가능하다.

[0005] 오스테나이트 상과 마르텐사이트 상 사이의 변태는 또한 형상기억 니켈-티타늄 합금의 "의사탄성(pseudoelastic)" 또는 "초탄성(superelastic)" 특성을 유발한다. 형상기억 니켈-티타늄 합금이 합금의 A_f 위 그리고 이른바 마르텐사이트 변형 온도 (" M_d ")의 아래의 온도에서 변형될 때, 합금은 오스테나이트 상으로부터 마르텐사이트 상으로의 응력-유도 변태를 겪을 수 있다. 그러므로 M_d 는 그 위에서 마르텐사이트가 응력-유도될 수 없는 온도로 정의된다. A_f 내지 M_d 의 온도에서 응력이 니켈-티타늄 합금에 가해질 때, 미소 탄성 변형 이후, 합금이 오스테나이트로부터 마르텐사이트로의 변태를 통하여 가해진 응력에 대응한다. 이러한 변태는, 전위(dislocation)의 발생 없이 쌍정 경계의 이동에 의하여 가해진 응력하에 변형하는 마르텐사이트 상의 능력과 조합으로, 니켈-티타늄 합금이 소성으로 (즉, 영구적으로) 변형되지 않고 탄성 변형에 의하여 대량의 변형 에너지(strain energy)를 흡수하도록 허용한다. 변형이 제거될 때, 합금은 비변형된 상태로 되돌아갈 수 있고, 따라서 용어 "가상탄성"이다. 가역적 오스테나이트-마르텐사이트 응력-유도 전이, 따라서 용어 "초탄성"으로 인하여, 니켈-티타늄 합금으로써 최대 8%의 회복 변형량이 일반적으로 달성 가능하다. 따라서, 초탄성 니켈-티타늄 합금은 거시적으로, 다른 합금에 비하여 매우 탄성인 것으로 보인다. 용어 "의사탄성" 및 "초탄성"은 니켈-티타늄 합금에 관하여 사용 시 동의어이고, 본 명세서에서 용어 "초탄성"이 사용된다.

[0006] 형상기억 및 초탄성 니켈-티타늄 합금의 고유 특성을 상업적으로 사용하는 능력은 변태가 일어나는 온도, 즉, 합금의 A_s , A_f , M_s , M_f , 및 M_d 에 부분적으로 의존적이다. 예를 들어, 혈관 스텐트, 혈관 여과기, 및 다른 의료 기기와 같은 적용분야에서, 니켈-티타늄 합금이 생체 내 온도 범위 내에서 초탄성 특성을 나타내는 것, 즉, $A_f \leq \sim 37^\circ\text{C} \leq M_d$ 가 일반적으로 중요하다. 니켈-티타늄 합금의 변태 온도가 조성에 매우 의존적임이 관찰되었다. 예를 들어, 니켈-티타늄 합금의 변태 온도가 합금의 조성에서 1 원자 퍼센트 변화에 대하여 100 K 이상 변할 수 있음이 관찰되었다.

[0007] 더욱이, 예를 들어, 액추에이터(actuator) 및 이식가능 스텐트 및 다른 의료 기기와 같은 니켈-티타늄 합금의 다양한 적용분야가, 피로 취약(fatigue critical)인 것으로 간주될 수 있다. 피로는 재료가 주기적인 부하를 거칠 때 일어나는 점진적이고 국소적인 구조 손상을 지칭한다. 반복적인 부하와 무부하는 미시적 균열의 형성을 야기하고, 이는 재료의 항복강도, 또는 탄성 한계에 훨씬 못미치는 응력 수준에서 재료가 주기적인 부하를 더욱 받음에 따라 크기가 증가될 수 있다. 피로 균열은 결국 임계 크기에 도달하여 주기적 부하를 받는 재료의 갑작스러운 파손을 초래할 수 있다. 피로 균열은 니켈-티타늄 합금 중의 비금속 개재물(inclusion) 및 다른 제2상(second phase)을 개시하는 경향이 있는 것으로 관찰되었다. 따라서, 예를 들어, 액추에이터, 이식가능 스텐트, 및 다른 피로 취약 기기와 같은 니켈-티타늄 합금의 다양한 적용분야가, 개재물 및 제2상 취약인 것으로 간주될 수 있다.

발명의 내용

[0008] 요약

[0009] 비제한적 구체예에서, 니켈-티타늄 합금 밀 제품 제조 공정은 니켈-티타늄 합금 가공물(workpiece)을 500°C 미만의 온도에서 냉간 가공하는 단계 및, 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 열간 등방 가압(HIP'ing)하는 단계를 포함한다.

[0010] 또 다른 비제한적 구체예에서, 니켈-티타늄 합금 밀 제품 제조 공정은 니켈-티타늄 합금 가공물을 500°C 이상의 온도에서 열간 가공하는 단계 다음 열간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 500°C 미만의 온도에서 냉간 가공하

는 단계를 포함한다. 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물은 700℃ 내지 1000℃ 범위의 온도 및 3,000 psi 내지 25,000 psi 범위의 압력에서 작동하는 HIP 가열로에서 최소 0.25 시간 동안 열간 등방 가압된다(HIP'ed).

[0011] 또 다른 비제한적 구체예에서, 니켈-티타늄 합금 밀 제품 제조 공정은 니켈-티타늄 합금 빌릿을 제조하기 위하여 500℃ 이상의 온도에서 니켈-티타늄 합금 잉곳을 열간 단조하는 단계를 포함한다. 니켈-티타늄 합금 빌릿은 니켈-티타늄 합금 가공물을 제조하기 위하여 500℃ 이상의 온도에서 열간 바 압연된다. 니켈-티타늄 합금 가공물은 니켈-티타늄 합금 바를 제조하기 위하여 500℃ 미만의 온도에서 냉간 인발된다. 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 바는 700℃ 내지 1000℃ 범위의 온도 및 3,000 psi 내지 25,000 psi 범위의 압력에서 작동하는 HIP 가열로에서 최소 0.25 시간 동안 열간 등방 가압된다.

[0012] 본 명세서에 개시되고 기재된 발명이 이 요약에서 요약된 구체예에 제한되지 않음이 이해된다.

도면의 간단한 설명

[0013] 본 명세서에 개시되고 기재된 비제한적이고 비망라적인 구체예의 다양한 특성 및 특징이 첨부도면을 참조하여 더 잘 이해될 것이고, 여기서:

도 1은 이원 니켈-티타늄 합금에 대한 상평형도이고;

도 2a 및 2b는 니켈-티타늄 합금 미세조직 중의 비금속 개재물 및 가공에 대한 가공의 영향을 도해하는 개략도이고;

도 3은 니켈-티타늄 합금 중의 비금속 개재물 및 관련 기공을 나타내는 주사 전자 현미경법 (SEM) 사진(후방산란 전자 모드에서 500x 배율)이고;

도 4a-4g는 본 명세서에 기재된 구체예에 따라 가공된 니켈-티타늄 합금의 주사 전자 현미경법 사진(후방산란 전자 모드에서 500x 배율)이고;

도 5a-5g는 본 명세서에 기재된 구체예에 따라 가공된 니켈-티타늄 합금의 주사 전자 현미경법 사진(후방산란 전자 모드에서 500x 배율)이고;

도 6a-6h는 본 명세서에 기재된 구체예에 따라 가공된 니켈-티타늄 합금의 주사 전자 현미경법 사진(후방산란 전자 모드에서 500x 배율)이고;

도 7a-7d는 본 명세서에 기재된 구체예에 따라 가공된 니켈-티타늄 합금의 주사 전자 현미경법 사진(후방산란 전자 모드에서 500x 배율)이고; 그리고

도 8a-8e는 본 명세서에 기재된 구체예에 따라 가공된 니켈-티타늄 합금의 주사 전자 현미경법 사진(후방산란 전자 모드에서 500x 배율)이다.

독자는 다음의 본 명세서에 따른 다양한 비제한적이고 비망라적인 구체예의 상세한 설명을 고려하면 전술한 세부사항뿐만 아니라 다른 것들도 이해할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 설명

[0015] 니켈-티타늄 합금 밀 제품의 제조를 위하여 개시된 공정의 기능, 작동, 및 실행의 전체적인 이해를 제공하기 위하여 다양한 구체예가 본 명세서에 기재되고 예시된다. 본 명세서에 기재되고 예시된 다양한 구체예는 비제한적이고 비망라적임이 이해된다. 따라서, 본 발명은 본 명세서에 개시된 다양한 비제한적이고 비망라적인 구체예의 설명에 의하여 반드시 제한되는 것은 아니다. 다양한 구체예에 관련되어 예시된 및/또는 기재된 특성 및 특징은 다른 구체예의 특성 및 특징과 조합될 수 있다. 그러한 변경 및 변형은 본 명세서의 범위 내에 포함되도록 의도된다. 그와 같이, 청구범위는 본 명세서에 명백히 또는 내재적으로 기재된, 또는 본 명세서에 의하여 명백히 또는 내재적으로 암시되는 임의의 특성 또는 특징을 언급하도록 보정될 수 있다. 더욱이, 출원인(들)은 선행기술에 존재할 수 있는 특성 또는 특징을 확고하게 부인하도록 청구범위를 보정할 권리를 가진다. 그러므로, 그러한 임의의 보정은 35 U.S.C. § § 112(a) 및 132(a)의 요건을 준수한다. 본 명세서에 개시되고 기재된 다양한 구체예는 본 명세서에 다양하게 기재된 특성 및 특징을 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 이들로 필수적으로 이루어질 수 있다.

[0016] 또한, 본 명세서에 언급된 임의의 수치 범위가 언급된 범위 내에 포괄되는 동일한 수치 정밀도의 모든 하위 범

위를 포함하도록 의도된다. 예를 들어, "1.0 내지 10.0"의 범위는 1.0의 언급된 최소값과 10.0의 언급된 최대 값 사이의 (그리고 이들을 포함하여) 모든 하위 범위, 다시 말해서 예를 들어, 2.4 내지 7.6과 같이 1.0 이상의 최소값 및 10.0 이하의 최대값을 가지는 것을 포함하도록 의도된다. 본 명세서에 언급된 임의의 최대 수치 한계는 그 안에 포괄되는 모든 수치 하한을 포함하도록 의도되고, 본 명세서에 언급된 임의의 최소 수치 한계는 그 안에 포괄되는 모든 수치 상한을 포함하도록 의도된다. 따라서, 출원인(들)은 본 명세서에 명시적으로 언급된 범위 내에 포괄되는 임의의 하위 범위를 명시적으로 언급하도록 청구범위를 포함하는 본 명세서를 보정할 권리를 가진다. 그러한 임의의 하위 범위를 명시적으로 언급하도록 보정하는 것이 35 U.S.C. § § 112(a) 및 132(a)의 요건을 준수하도록, 그러한 모든 범위가 본 명세서에 내재적으로 기재되도록 의도된다.

[0017] 본 명세서에서 확인된 임의의 특허, 간행물, 또는 다른 개시 자료는 달리 지시되지 않으면, 포함된 자료가 본 명세서에 명시적으로 제시된 존재하는 설명, 정의, 진술, 또는 다른 개시 자료와 상충하지 않는 정도까지만, 전체가 본 명세서에 참조로 포함된다. 그와 같이, 그리고 필요한 정도까지, 본 명세서에 제시된 명시적인 개시가 본 명세서에 참조로 포함된 임의의 상충되는 자료를 대체한다. 본 명세서에 참조로 포함되지만 본 명세서에 제시된 존재하는 정의, 진술, 또는 다른 개시 자료와 상충하는 임의의 자료, 또는 이의 일부는, 포함된 자료와 존재하는 개시 자료 사이에 상충이 일어나지 않는 정도까지만 포함된다. 출원인은 본 명세서에 참조로 포함되는 임의의 대상, 또는 이의 일부를 명시적으로 언급하도록 본 명세서를 보정할 권리를 가진다.

[0018] 본 명세서에서 사용된 문법적 관사 "하나"("one", "a", "an"), 및 "그"("the")는 달리 지시되지 않으면 "최소 하나" 또는 "하나 이상"을 포함하도록 의도된다. 따라서, 관사는 본 명세서에서 하나 이상(즉, "최소 하나")의 관사의 문법적 대상을 지칭하도록 사용된다. 예로서, "한 성분"은 하나 이상의 성분을 의미하고, 따라서, 가능하게는, 하나 초과 성분은 고려되고 기재된 구체예의 실시에서 활용되거나 이용될 수 있다. 더욱이, 문맥상의 사용이 달리 요구하지 않으면, 단수 명사의 사용은 복수를 포함하고, 복수 명사의 사용은 단수를 포함한다.

[0019] 본 명세서에 기재된 다양한 구체예는 예를 들어, 비금속 개재물 및 기공의 감소된 면적 분율 및 크기와 같은 개선된 미세조직을 가지는 니켈-티타늄 합금 및 제품 제조 공정에 관한 것이다. 본 명세서에서 사용된 용어 "밀 제품(mill product)"은 합금 잉곳의 열-기계 가공에 의하여 제조된 합금 물품을 지칭한다. 밀 제품은 빌릿(billet), 바(bar), 로드(rod), 와이어(wire), 튜브(tube), 슬래브(slab), 플레이트(plate), 시트(sheet), 및 포일(foil)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 또한, 본 명세서에서 사용된 용어 "니켈-티타늄 합금"은 합금 조성물의 총중량을 기준으로 최소 35% 티타늄 및 최소 45% 니켈을 포함하는 합금 조성물을 지칭한다. 다양한 구체예에서, 본 명세서에 기재된 공정은 근-등원자 니켈-티타늄 합금에 적용 가능하다. 본 명세서에서 사용된 용어 "근-등원자 니켈-티타늄 합금"은 45.0 원자 퍼센트 내지 55.0 원자 퍼센트 니켈, 잔부 티타늄 및 잔여 불순물을 포함하는 합금을 지칭한다. 근-등원자 니켈-티타늄 합금은 원자 기준으로 50% 니켈 및 50% 티타늄으로 필수적으로 이루어지는 등원자 이원 니켈-티타늄 합금을 포함한다.

[0020] 니켈-티타늄 합금 및 제품은 예를 들어 다음 단계를 포함하는 공정으로부터 제조될 수 있다: 진공 유도 용해(vacuum induction melting, VIM) 및/또는 진공 아크 재용해(vacuum arc remelting, VAR)와 같은 용해 기법을 이용하여 합금 화합물을 배합하는 단계; 니켈-티타늄 합금 잉곳을 주조(casting)하는 단계; 주조된 잉곳을 빌릿으로 단조하는 단계; 빌릿을 밀 스톡(mill stock) 형태로 열간 가공하는 단계; 밀 스톡 형태를 밀 제품 형태로(추가적인 중간 소둔과 함께) 냉간 가공하는 단계; 및 최종 밀 제품을 제조하기 위하여 밀 제품 형태를 밀 소둔(mill annealing)하는 단계. 이들 공정은 미세청정도와 같은 다양한 미세조직적 특징을 가지는 밀 제품을 제조할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 "미세청정도(microcleanliness)"는 본 명세서에 참조로 포함된 ASTM F 2063 - 12의 섹션 9.2: *Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants*에 정의된 니켈-티타늄 합금의 비금속 개재물 및 기공 특징을 지칭한다. 니켈-티타늄 합금 및 제품의 제조자를 위하여, 미세청정도 및 산업 표준의 다른 요건, 예컨대 ASTM F 2063 - 12 규격을 일관되게 충족시키는 니켈-티타늄 합금 및 제품을 제조하는 것이 상업적으로 중요할 수 있다.

[0021] 본 명세서에 기재된 공정은 니켈-티타늄 합금 가공물을 500°C 미만의 온도에서 냉간 가공하는 단계, 및 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 열간 등방 가압하는 단계를 포함한다. 냉간 가공은 니켈-티타늄 합금 가공물 중의 비금속 개재물의 크기 및 면적 분율을 감소시킨다. 열간 등방 가압은 니켈-티타늄 합금 가공물 중의 기공을 감소시키거나 제거한다.

[0022] 일반적으로, 용어 "냉간 가공"은 재료의 유동 응력이 현저하게 저하되는 온도 아래에서의 합금 가공을 지칭한다. 개시된 공정과 관련하여 본 명세서에서 사용된, "냉간 가공", "냉간 가공된", "냉간 성형", "냉간 압연", 및 유사 용어(또는 특정한 가공 또는 성형 기법과 관련하여 사용되는 "냉간", 예를 들어, "냉간 인발")는,

경우에 따라, 500°C 미만의 온도에서의 가공 또는 가공되는 상태를 지칭한다. 냉간 가공 작업은 가공물의 내부 및/또는 표면 온도가 500°C 미만일 때 수행될 수 있다. 냉간 가공 작업은 예를 들어, 400°C 미만, 300°C 미만, 200°C 미만, 또는 100°C 미만과 같은 500°C 미만의 임의의 온도에서 수행될 수 있다. 다양한 구체예에서, 냉간 가공 작업은 주위 온도에서 수행될 수 있다. 주어진 냉간 가공 작업에서, 니켈-티타늄 합금 가공물의 내부 및/또는 표면 온도는 단일 가열로 인하여 가공 동안 명시된 한계 (예를 들어, 500°C 또는 100°C) 위로 상승될 수 있지만, 본 명세서에 기재된 공정의 목적을 위하여, 작업은 여전히 냉간 가공 작업이다.

[0023] 일반적으로, 열간 등방 가압(HIP 또는 HIP'ing)은 HIP 가열로에서 가공물의 외부 표면에 대한 고압 및 고온의 기체, 예를 들어 아르곤의 등방 (즉, 균일) 적용을 지칭한다. 개시된 공정과 관련하여 본 명세서에 사용되는, "열간 등방 가압", "열간 등방 가압된" 및 유사 용어 또는 두문자어가 냉간 가공 조건에서 니켈-티타늄 합금 가공물에 대한 고압 및 고온 기체의 등방 적용을 지칭한다. 다양한 구체예에서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 700°C 내지 1000°C 범위의 온도 및 3,000 psi 내지 50,000 psi 범위의 압력에서 작동하는 HIP 가열로에서 열간 등방 가압될 수 있다. 일부 구체예에서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 750°C 내지 950°C, 800°C 내지 950°C, 800°C 내지 900°C, 또는 850°C 내지 900°C 범위의 온도; 및 7,500 psi 내지 50,000 psi, 10,000 psi 내지 45,000 psi, 10,000 psi 내지 25,000 psi, 10,000 psi 내지 20,000 psi, 10,000 psi 내지 17,000 psi, 12,000 psi 내지 17,000 psi, 또는 12,000 psi 내지 15,000 psi 범위의 압력에서 작동하는 HIP 가열로에서 열간 등방 가압될 수 있다. 다양한 구체예에서, 니켈-티타늄 합금 가공물은 HIP 가열로에서 최소 0.25 시간 동안, 그리고 일부 구체예에서, 최소 0.5 시간, 0.75 시간, 1.0 시간, 1.5 시간, 또는 최소 2.0 시간 동안, 온도 및 압력에서 열간 등방 가압될 수 있다.

[0024] 본 명세서에서 사용된 용어 "비금속 개재물"은 탄소 및/또는 산소 원자와 같은 비금속 성분을 포함하는 NiTi 금속 매트릭스 중의 제2상을 지칭한다. 비금속 개재물은 $Ti_4Ni_2O_x$ 산화물 비금속 개재물 및 티타늄 탄화물 (TiC) 두 가지 모두 및/또는 티타늄 산화탄화물 (Ti(C,O)) 비금속 개재물을 포함한다. 비금속 개재물은 불연속적 금속간 상(inter-metallic phase), 예컨대, Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 , Ni_3Ti , 및 Ti_2Ni 을 포함하지 않으며, 이들은 또한 근-등원자 니켈-티타늄 합금에서 형성될 수 있다.

[0025] 원자 기준으로 50% 니켈 및 50% 티타늄(중량으로 대략 55% Ni, 45% Ti)으로 필수적으로 이루어지는 등원자 니켈-티타늄 합금은 NiTi B2 입방 구조(즉, 염화세슘형 구조)로 필수적으로 이루어지는 오스테나이트 상을 가진다. 형상기억 효과 및 초탄성에 관련된 마르텐사이트 변태는 무확산성(diffusionless)이고, 마르텐사이트 상은 B19' 단사정계 결정 구조를 가진다. NiTi 상 장(phase field)은 매우 좁고, 약 650°C 아래의 온도에서 본질적으로 등원자 니켈-티타늄에 상응한다. 도 1을 참조하라. Ti-농후 측의 NiTi 상 장의 경계는 주위 온도로부터 약 600°C까지 본질적으로 수직이다. Ni-농후 측의 NiTi 상 장의 경계는 온도 저하에 따라 감소되고, B2 NiTi 중의 니켈의 용해도는 약 600°C 이하에서 무시할 만하다. 그러므로, 근-등원자 니켈-티타늄 합금은 일반적으로 금속간 제2상(예를 들어, Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 , Ni_3Ti , 및 Ti_2Ni)을 포함하고, 이의 화학적 성질은 근-등원자 니켈-티타늄 합금이 Ti-농후 또는 Ni-농후인지에 의존한다.

[0026] 앞서 기재한 바와 같이, 니켈-티타늄 합금 잉곳은 진공 유도 용해(VIM)를 이용하여 용해된 용융 합금으로부터 제조될 수 있다. 티타늄 투입 재료 및 니켈 투입 재료는 VIM 가열로에서 흑연 도가니에 놓여지고 용해되어 용융 니켈-티타늄 합금이 생성될 수 있다. 용해 동안, 흑연 도가니로부터 유래한 탄소가 용융 합금에 용해될 수 있다. 니켈-티타늄 합금 잉곳의 제조 동안, 탄소는 용융 합금과 반응하여, 제조된 잉곳에서 비금속 개재물을 형성하는 입방 티타늄 탄화물(TiC) 및/또는 입방 티타늄 산화탄화물(Ti(C,O)) 입자를 생성할 수 있다. VIM 잉곳은 일반적으로 중량으로 100-800 ppm 탄소 및 중량으로 100-400 ppm 산소를 포함할 수 있고, 이는 니켈-티타늄 합금 매트릭스 중에 비교적 큰 비금속 개재물을 생성할 수 있다.

[0027] 니켈-티타늄 합금 잉곳은 또한 진공 아크 재용해(VAR)를 이용하여 용해된 용융 합금으로부터 제조될 수 있다. 이러한 점에서, 용어 VAR은 티타늄 투입 재료 및 니켈 투입 재료가 VAR 가열로에서 함께 용융되어 먼저 합금 조성물을 형성할 수 있기 때문에 오칭일 수 있고, 이러한 경우에 작업은 진공 아크 용해로 더욱 정확하게 명명될 수 있다. 일관성을 위하여, 용어 "진공 아크 재용해" 및 "VAR"이 주어진 작업에서 경우에 따라 합금 재용해 및 원소 투입 재료 또는 다른 공급 물질로부터의 최초 합금 용해 양자를 모두 지칭하도록 본 명세서에서 사용된다.

[0028] 티타늄 투입 재료 및 니켈 투입 재료는, VAR 가열로에서 수냉식 구리 도가니로 진공 아크 재용해되는 전극을 기계적으로 형성하기 위하여, 이용될 수 있다. 수냉식 구리 도가니의 사용은 흑연 도가니를 필요로 하는 VIM을 이용하여 용해된 니켈-티타늄 합금과 비교하여 탄소 픽업(carbon pickup) 수준을 현저하게 감소시킬 수 있다. VAR

잉곳은 일반적으로 중량으로 100 ppm 미만의 탄소를 포함할 수 있고, 이는 티타늄 탄화물 (TiC) 및/또는 티타늄 산화탄화물 (Ti(C,O)) 비금속 개재물의 형성을 현저하게 감소시키거나 제거한다. 그러나, VAR 잉곳은 예를 들어 티타늄 스폰지 투입 재료로부터 제조 시 중량으로 100-400 ppm 산소를 일반적으로 포함할 수 있다. 산소는 용융 합금과 반응하여 $Ti_4Ni_2O_x$ 산화물 비금속 개재물을 생성할 수 있고, 이는 예를 들어 Ti-농후 근-등원자 니켈-티타늄 합금에서 일반적으로 나타나는 Ti_2Ni 금속간 제2상과 거의 동일한 입방 구조(공간군 Fd3m)를 가진다. 이들 비금속 산화물 개재물은 저산소 (<60 중량 ppm) 아이오다이드-감소된 티타늄 결정 바로부터 용해된 고순도 VAR 잉곳에서도 발견된다.

[0029] 주조된 니켈-티타늄 합금 잉곳 및 잉곳으로부터 성형된 물품은 니켈-티타늄 합금 매트릭스 중에 비교적 큰 비금속 개재물을 포함할 수 있다. 이러한 큰 비금속 개재물 입자는 니켈-티타늄 합금 물품, 특히 근-등원자 니켈-티타늄 합금 물품의 피로 수명 및 표면 품질에 악영향을 미칠 수 있다. 사실상, 산업-표준 규격이 예를 들어, 액추에이터, 이식가능 스텐트, 및 다른 의료 기기와 같은 피로-취약 및 표면 품질-취약 적용분야에서 사용하도록 의도된 니켈-티타늄 합금 중의 비금속 개재물의 크기 및 면적 분율에 대하여 엄격한 제한을 둔다. 본 명세서에 참조로 포함되는 ASTM F 2063 - 12: *Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants*를 참조하라. 그러므로, 니켈-티타늄 합금 밀 제품에서 비금속 개재물의 크기 및 면적 분율을 최소화하는 것이 중요할 수 있다.

[0030] 주조된 니켈-티타늄 합금 중에 형성되는 비금속 개재물은 일반적으로 취성이고 재료의 가공 동안 파괴되고 이동한다. 가공 작업 동안 비금속 개재물의 파괴, 신장, 및 이동은 니켈-티타늄 합금 중의 비금속 개재물의 크기를 감소시킨다. 그러나, 가공 작업 동안 비금속 개재물의 파괴 및 이동이 또한 벌크 재료 중의 기공을 증가시키는 미시적 공극의 형성을 동시에 일으킬 수 있다. 이 현상은 니켈-티타늄 합금 미세조직 중의 비금속 개재물 및 기공에 대한 가공의 반대-효과를 개략적으로 도시하는 도 2a 및 2b에 나타난다. 도 2a는 비금속 개재물(10)을 포함하지만 기공이 없는 니켈-티타늄 합금의 미세조직을 도시한다. 도 2b는 비금속 개재물(10')에 대한 가공의 효과를 도시하고, 비금속 개재물이 더 작은 입자로 파괴되고 분리된 것으로 보이지만, 더 작은 개재물 입자와 연결된 기공(20)이 증가된다. 도 3은 니켈-티타늄 합금 중의 비금속 개재물 및 관련 기공을 나타내는 실제 주사 전자 현미경법(SEM) 사진(후방산란 전자 모드에서 500x)이다.

[0031] 비금속 개재물과 유사하게, 니켈-티타늄 합금 중의 기공은 니켈-티타늄 합금 제품의 피로 수명 및 표면 품질에 악영향을 미칠 수 있다. 사실상, 산업-표준 규격이 예를 들어, 액추에이터, 이식가능 스텐트, 및 다른 의료 기기와 같은 피로-중요 및 표면 품질-중요 적용분야에서 사용하도록 의도된 니켈-티타늄 합금 중의 기공에 대하여 또한 엄격한 제한을 둔다. ASTM F 2063 - 12: *Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants*를 참조하라.

[0032] 구체적으로, ASTM F 2063 - 12 규격에 따르면, 30°C 이하의 A_5 를 가지는 근-등원자 니켈-티타늄 합금에 있어서, 기공 및 비금속 개재물의 최대 허용 가능 길이 치수는 39.0 마이크로미터(0.0015 인치)이고, 여기서 길이는 인접한 입자와 공극, 및 공극에 의하여 분리된 입자를 포함한다. 추가적으로, 기공 및 비금속 개재물은 임의의 시야 범위에서 400x 내지 500x 배율로 보아 2.8% (면적 퍼센트) 초과인 니켈-티타늄 합금 미세조직을 구성할 수 없다. 이들 측정본 명세서에 참조로 포함되는 ASTM E1245 - 03 (2008) - *Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*, 또는 동등한 방법에 따라 이루어질 수 있다.

[0033] 도 2a 및 2b를 참조하면, 비록 니켈-티타늄 합금 가공이 비금속 개재물의 크기를 감소시킬 수 있기는 하지만, 최종 결과가 기공과 조합된 비금속 개재물의 전체 크기 및 면적 분율을 증가시키는 것일 수 있다. 그러므로, 엄격한 산업 표준 한계, 예컨대 ASTM F 2063 - 12 요건을 충족시키는 니켈-티타늄 합금 재료의 일관되고 효율적인 제조가, 니켈-티타늄 합금 밀 제품의 제조자에게 과제인 것으로 입증되었다. 본 명세서에 기재된 공정은 비금속 개재물 및 기공 양자 모두의 감소된 크기 및 면적 분율을 포함하는 개선된 미세조직을 가지는 니켈-티타늄 합금 밀 제품을 제공하여 과제를 충족시킨다. 예를 들어, 다양한 구체예에서, 본 명세서에 기재된 공정에 의하여 제조된 니켈-티타늄 합금 밀 제품이 냉간 가공 이후 측정하여 ASTM F 2063 - 12 표준 규격의 크기 및 면적 분율 요건을 충족시킨다.

[0034] 앞서 기재한 바와 같이, 니켈-티타늄 합금 밀 제품 제조 공정은 니켈-티타늄 합금 가공물을 냉간 가공하는 단계 및 열간 등방 가압하는 단계를 포함할 수 있다. 500°C 미만의 온도, 예컨대 주위 온도에서 니켈-티타늄 합금 가공물을 냉간 가공하는 것은, 예를 들어, 비금속 개재물을 효과적으로 파괴하고 적용된 냉간 가공의 방향을 따라

이동시키며 니켈-티타늄 합금 가공물 중의 비금속 개재물의 크기를 감소시킨다. 냉간 가공은 임의의 최종 열간 가공 작업이 완료된 이후 니켈-티타늄 합금 가공물에 적용될 수 있다. 일반적으로, "열간 가공"은 재료의 유동 응력이 현저하게 저하되는 온도 위에서의 합금 가공을 지칭한다. 기재된 공정과 관련하여 본 명세서에서 사용된, "열간 가공", "열간 가공된", "열간 단조", "열간 압연", 및 유사 용어 (또는 특정한 가공 또는 성형 기법과 관련하여 사용된 "열간")는, 경우에 따라, 500°C 이상의 온도에서의 가공 또는 가공되는 상태를 지칭한다.

[0035] 다양한 구체예에서, 니켈-티타늄 합금 밀 제품 제조 공정은 냉간 가공 작업 이전에 열간 가공 작업을 포함할 수 있다. 위에 기재된 바와 같이, 니켈-티타늄 합금은 니켈-티타늄 합금 잉곳을 제조하기 위하여 VIM 및/또는 VAR 을 이용하여 니켈 및 티타늄 투입 재료로부터 주조될 수 있다. 주조된 니켈-티타늄 합금 잉곳은 빌릿을 제조하기 위하여 열간 가공될 수 있다. 예를 들어, 다양한 구체예에서, 10.0 인치 내지 30.0 인치 범위의 직경을 가지는 주조된 니켈-티타늄 합금 잉곳 (가공물)이 (예를 들어, 열간 회전 단조에 의하여) 열간 가공되어 2.5 인치 내지 8.0 인치 범위의 직경을 가지는 빌릿이 제조될 수 있다. 니켈-티타늄 합금 빌릿(가공물)은 열간 바 압연되어, 예를 들어, 0.218 인치 내지 3.7 인치 범위의 직경을 가지는 로드 또는 바 스톱이 제조될 수 있다. 니켈-티타늄 합금 로드 또는 바 스톱(가공물)은 열간 인발되어, 예를 들어, 0.001 인치 내지 0.218 인치 범위의 직경을 가지는 니켈-티타늄 합금 로드, 바, 또는 와이어가 제조될 수 있다. 임의의 열간 가공 작업 후에, (중간 형태의) 니켈-티타늄 합금 밀 제품이 본 명세서에 기재된 구체예에 따라 냉간 가공되어 최종 거대조직적 형태의 니켈-티타늄 합금 밀 제품이 제조될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 "거대조직" 또는 "거대조직적"은, (개재물 및 기공을 포함하는) 합금 재료의 상 구조 및 미시적 결정립조직을 지칭하는 "미세조직"과는 대조적으로, 합금 가공물 또는 밀 제품의 거시적 형태 및 치수를 지칭한다.

[0036] 다양한 구체예에서, 주조된 니켈-티타늄 합금 잉곳은, 단조, 업세팅(upsetting), 인발(drawing), 압연(rolling), 압출(extruding), 필거링(pilgering), 락킹(rocking), 스웨이징(swaging), 헤딩(heading), 코이닝(coining), 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는 성형 기법을 이용하여 열간 가공될 수 있다. 주조된 니켈-티타늄 합금 잉곳을 반완성(semi-finished) 또는 중간(intermediate) 밀 제품(가공물)으로 전환하기 위하여 하나 이상의 열간 가공 작업이 이용될 수 있다. 중간 밀 제품(가공물)은 하나 이상의 냉간 가공 작업을 이용하여 밀 제품에 대한 최종 거대조직적 형태로 추후 냉간 가공될 수 있다. 냉간 가공은, 단조, 업세팅, 인발, 압연, 압출, 필거링, 락킹, 스웨이징, 헤딩, 코이닝, 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는 성형 기법을 포함할 수 있다. 다양한 구체예에서, 니켈-티타늄 합금 가공물(예를 들어, 잉곳, 빌릿, 또는 다른 밀 제품 스톱 형태)이 최소 하나의 열간 가공 기법을 이용하여 열간 가공되고 이어서 최소 하나의 냉간 가공 기법을 이용하여 냉간 가공될 수 있다. 다양한 구체예에서, 열간 가공은 500°C 내지 1000°C의 범위, 또는 예를 들어, 600°C 내지 900°C 또는 700°C 내지 900°C와 같은 그 안에 포괄되는 임의의 하위 범위의 최초 내부 또는 표면 온도에서 니켈-티타늄 합금 가공물에 대하여 수행될 수 있다. 다양한 구체예에서, 냉간 가공은 예를 들어 주위 온도와 같은 500°C 미만의 최초 내부 또는 표면 온도에서 니켈-티타늄 합금 물품에 대하여 수행될 수 있다.

[0037] 예로서, 니켈-티타늄 합금 빌릿을 제조하기 위하여 주조된 니켈-티타늄 합금 잉곳이 열간 단조될 수 있다. 니켈-티타늄 합금 빌릿은 열간 바 압연되어, 예를 들어, 바 또는 로드 밀 제품에 대하여 명시된 최종 직경보다 큰 직경을 가지는 니켈-티타늄 합금 라운드 바 스톱이 제조될 수 있다. 더 큰 직경의 니켈-티타늄 합금 라운드 바 스톱은 반완성 밀 제품 또는 중간 가공물일 수 있고 이는 이어서 냉간 인발되어, 예를 들어, 최종 명시된 직경을 가지는 바 또는 로드 밀 제품이 제조된다. 니켈-티타늄 합금 가공물의 냉간 가공은 비금속 개재물을 파괴하고 인발 방향을 따라 이동시키고 가공물 중의 비금속 개재물의 크기를 감소시킬 수 있다. 냉간 가공은 또한 니켈-티타늄 합금 가공물 중의 기공을 증가시켜, 선행된 열간 가공 작업으로부터 유래한 가공물에 존재하는 임의의 기공에 추가할 수 있다. 이후의 열간 등방 가압 작업은 니켈-티타늄 합금 가공물 중의 기공을 감소시키거나 완전히 제거할 수 있다. 이후의 열간 등방 가압 작업은 또한 니켈-티타늄 합금을 동시에 재결정화하고 가공물 및/또는 가공물에 응력 제거 소둔을 제공할 수 있다.

[0038] 니켈-티타늄 합금은 신속한 냉간 가공 경화를 나타내고, 그러므로, 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 물품이 연속적인 냉간 가공 작업 이후 소둔될 수 있다. 예를 들어, 니켈-티타늄 합금 밀 제품 제조 공정은 제1 냉간 가공 작업에서 니켈-티타늄 합금 가공물을 냉간 가공하는 단계, 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 소둔하는 단계, 소둔된 니켈-티타늄 합금 가공물을 제2 냉간 가공 작업에서 냉간 가공하는 단계, 및 2 회 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 열간 등방 가압하는 단계를 포함할 수 있다. 제2 냉간 가공 작업 이후 및 열간 등방 가압 작업 이전에, 니켈-티타늄 합금 가공물은 최소 하나의 추가적인 소둔 작업, 및 최소 하나의 추가적인 냉간 가공 작업을 거칠 수 있다. 제1 냉간 가공 작업과 열간 등방 가압 작업 사이의 중간 소둔 및 냉간 가공의 연속

적 주기의 회수는 가공물에 가해져야 하는 냉간 가공의 양 및 특정한 니켈-티타늄 합금 조성물의 냉간 경화 속도에 의하여 결정될 수 있다. 연속적인 냉간 가공 작업 사이의 중간 소둔은 700°C 내지 900°C 또는 750°C 내지 850°C 범위의 온도에서 작동하는 가열로에서 수행될 수 있다. 연속적인 냉간 가공 작업 사이의 중간 소둔은 재료의 크기 및 가열로의 유형에 따라 최소 20 초 최대 2 시간 이상의 가열로 시간 동안 수행될 수 있다.

[0039] 다양한 구체예에서, 최종 거대조직적 형태의 니켈-티타늄 합금 밀 제품을 제조하기 위하여 열간 가공 및/또는 냉간 가공 작업이 수행될 수 있고, 최종 미세조직적 형태의 니켈-티타늄 합금 밀 제품을 제조하기 위하여 이후의 열간 등방 가압 작업이 냉간 가공된 가공물에 대하여 수행될 수 있다. 금속 분말의 압밀 및 소결을 위한 열간 등방 가압의 이용과 달리, 본 명세서에 기재된 공정에서의 열간 등방 가압의 이용은 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물의 거시적 치수 또는 형상 변화를 야기하지 않는다.

[0040] 비록 이론에 구속되기를 의도하는 것은 아니지만, 냉간 가공이 니켈-티타늄 합금 중의 취성 (즉, 경성(hard) 및 비-연성(non-ductile)) 비금속 개재물 파괴 및 이동에서 열간 가공보다 현저하게 더욱 효과적인 것으로 생각되고, 이는 비금속 개재물의 크기를 감소시킨다. 가공 작업 동안, 니켈-티타늄 합금 재료로의 변형 에너지 투입은 더 큰 비금속 개재물을 변형 방향으로 떨어져 나가는 더 작은 개재물로 파열시킨다. 고온에서의 열간 가공 동안, 니켈-티타늄 합금 재료의 소성 유동 응력이 현저하게 더 낮고; 그러므로, 재료가 더욱 쉽게 개재물 주위를 유동하며 파열 및 이동을 야기할 만한 변형 에너지를 개재물에 부여하지 않는다. 그러나, 열간 가공 동안, 개재물에 대한 합금 재료의 소성 유동이 여전히 개재물과 니켈-티타늄 합금 재료 사이에 공극 공간을 생성하고, 이에 의하여 재료의 기공이 증가된다. 반면에, 냉간 가공 동안, 니켈-티타늄 합금 재료의 소성 유동 응력이 현저하게 더 크고 재료가 개재물 주위를 용이하게 소성으로 유동하지 않는다. 그러므로, 현저하게 더 많은 변형 에너지가 개재물에 전해져 파열 및 이동이 야기되며, 이는 개재물 파열, 이동, 크기 감소, 및 면적 감소의 속도를 현저하게 증가시키며, 또한 공극 형성의 속도 및 기공을 증가시킨다. 그러나 앞서 기재된 바와 같이, 비록 니켈-티타늄 합금 가공이 비금속 개재물의 크기 및 면적 분율을 감소시킬 수 있기는 하지만, 최종 결과가 기공과 조합된 비금속 개재물의 전체 크기 및 면적 분율을 증가시키는 것일 수 있다.

[0041] 발명자들은 열간 가공된 및/또는 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 가공물을 열간 등방 가압하는 것이 열간 가공 및/또는 냉간 가공 작업 동안 합금 중에 형성된 기공을 효과적으로 폐쇄(즉, "치유")할 것임을 발견했다. 열간 등방 가압은 합금 재료를 거시적 규모로 소성으로 산출시키고 니켈-티타늄 합금 중에 내부 기공을 형성하는 공극 공간을 폐쇄한다. 이러한 방식으로, 열간 등방 가압이 공극 공간으로의 니켈-티타늄 합금 재료의 마이크로-크리프(micro-creep)를 허용한다. 또한, 기공 공극의 내부 표면이 대기에 노출되지 않기 때문에, HIP 작업의 압력으로부터 표면들이 합쳐질 때 금속 결합이 생성된다. 이는 공극 공간 대신 니켈-티타늄 합금 재료에 의하여 분리되는 비금속 개재물의 크기 및 면적 분율 감소를 야기한다. 이는 인접하는 비금속 개재물과 기공 공극의 집합적 크기 및 면적 분율(39.0 마이크로미터(0.0015 인치)의 최대 허용 가능 길이 치수, 및 2.8%의 최대 면적 분율)에 대하여 엄격한 한계를 설정하는 냉간 가공 이후 측정 시, ASTM F 2063 - 12 표준 규격의 크기 및 면적 분율 요건을 충족시키는 니켈-티타늄 합금 밀 제품의 제조에 특히 유리하다.

[0042] 다양한 구체예에서, 열간 등방 가압 작업은 다양한 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 열간 등방 가압 작업이 열간 가공된 및/또는 냉간 가공된 니켈-티타늄 합금 중의 기공을 감소시키거나 제거할 수 있고, 열간 등방 가압 작업이 동시에 니켈-티타늄 합금을 소둔할 수 있으며, 이에 의하여 냉간 가공 작업 이전에 유발된 임의의 내부 응력을 완화시키고, 일부 구체예에서, 합금을 재결정화하여, 예를 들어, (본 명세서에 참조로 포함되는 ASTM E112 - 12: *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*에 따라 측정 시) 4 이상의 ASTM 결정립 크기 수 (G)와 같이 원하는 결정립조직이 달성된다. 다양한 구체예에서, 열간 등방 가압 이후, 니켈-티타늄 합금 밀 제품이 박리(peeling), 연마(polishing), 센터리스 연삭(centerless grinding), 블라스팅(blasting), 산세(pickling), 교정(straightening), 사이징(sizing), 호닝(honing), 또는 다른 표면 조정 작업을 포함하지만 이에 제한되지 않는 하나 이상의 마감 작업을 거칠 수 있다.

[0043] 다양한 구체예에서, 본 명세서에 기재된 공정에 의하여 제조된 밀 제품은, 예를 들어, 빌릿, 바, 로드, 튜브, 슬래브, 플레이트, 시트, 포일, 또는 와이어를 포함할 수 있다.

[0044] 다양한 구체예에서, 니켈 투입 재료 및 티타늄 투입 재료가 진공 아크 재용해되어 니켈-티타늄 합금 VAR 잉곳이 제조될 수 있고 이는 본 명세서에 기재된 구체예에 따라 열간 가공 및/또는 냉간 가공되고 열간 등방 가압된다. 요오드화물니켈 투입 재료는 예를 들어 전기분해 니켈 또는 니켈 분말을 포함할 수 있고, 티타늄 투입 재료는 티타늄 스폰지, 전기분해 티타늄 결정, 티타늄 분말, 및 요오드화물-감소된 티타늄 결정 바로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다. 니켈 투입 재료 및/또는 티타늄 투입 재료는, 예를 들어, 니켈 투입 재료 및 티타늄 투입

재료가 함께 합금화되어 니켈-티타늄 합금을 형성하기 전에 전자빔 용해에 의하여 정제된, 덜 순수한 형태의 원소 니켈 또는 티타늄을 포함할 수 있다. 니켈 및 티타늄 이외의 합금화 원소가, 존재할 경우, 야금학 분야에 공지인 원소 투입 재료를 이용하여 첨가될 수 있다. 최초 VAR 작업을 위한 투입 전극을 제조하기 위하여 니켈 투입 재료 및 티타늄 투입 재료 (및 임의의 다른 의도적인 합금화 투입 재료)가 함께 기계적으로 압축될 수 있다.

[0045] 최초 근-등원자 니켈-티타늄 합금 조성물은, 최초 VAR 작업을 위한 투입 전극에서 측정된 양의 니켈 투입 재료 및 티타늄 투입 재료를 포함하는 것에 의하여 (예를 들어, 50.8 원자 퍼센트 (대략 55.8 중량 퍼센트) 니켈, 잔부 티타늄 및 잔여 불순물과 같이) 가능한 한 정확하게 소정의 조성까지 용해될 수 있다. 다양한 구체예에서, 최초 근-등원자 니켈-티타늄 합금 조성의 정확성이, 예를 들어 합금의 A_s , A_f , M_s , M_f , 및 M_d 중 최소 하나를 측정하는 것과 같이 VAR 잉곳의 전이 온도를 측정하여 평가될 수 있다.

[0046] 니켈-티타늄 합금의 전이 온도는 합금의 화학적 조성에 크게 의존하는 것으로 관찰되었다. 특히, 니켈-티타늄 합금의 NiTi 상에서 용액 중의 니켈의 양이 합금의 변태 온도에 강하게 영향을 미칠 것임이 관찰되었다. 예를 들어, 니켈-티타늄 합금의 M_s 는 일반적으로 NiTi 상에서 고체 용액 중의 니켈의 농도 증가와 함께 감소할 것이고; 반면에 니켈-티타늄 합금의 M_s 는 일반적으로 NiTi 상에서 고체 용액 중의 니켈의 농도 감소와 함께 증가할 것이다. 니켈-티타늄 합금의 변태 온도는 주어진 합금 조성에 대하여 잘 특성화된다. 그와 같이, 변태 온도의 측정, 및 측정된 값과 합금의 목표 화학적 조성에 상응하는 예상된 값의 비교가 이용되어 합금의 목표 화학적 조성으로부터의 편차가 결정될 수 있다.

[0047] VAR 잉곳 또는 다른 중간 또는 최종 밀 제품의 변태 온도가, 예를 들어, 시차 주사 열량계법(DSC) 또는 동등한 열기계 시험 방법을 이용하여 측정될 수 있다. 다양한 구체예에서, 근-등원자 니켈-티타늄 합금 VAR 잉곳의 변태 온도는 본 명세서에 참조로 포함되는 ASTM F2004 - 05: *Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis*에 따라 측정될 수 있다. VAR 잉곳 또는 다른 중간 또는 최종 밀 제품의 변태 온도가 또한, 예를 들어 본 명세서에 참조로 포함되는 ASTM F2082 - 06: *Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery*에 따라 굽힘 자유 회복(bend free recovery, BFR) 시험을 이용하여 측정될 수 있다.

[0048] 측정된 변태 온도가 목표 합금 조성물의 예상된 변태 온도에 대한 소정의 규격으로부터 편차가 있을 때, 최초 VAR 잉곳이 니켈 투입 재료, 티타늄 투입 재료, 또는 공지 전이 온도를 가지는 니켈-티타늄 마스터 합금의 교정적인 첨가와 함께 제2 VAR 작업에서 재용해될 수 있다. 결과적인 제2 니켈-티타늄 합금 VAR 잉곳의 변태 온도가 측정되어, 변태 온도가 목표 합금 조성물의 예상된 변태 온도에 대한 소정의 규격 내에 있는지를 결정할 수 있다. 조성물의 규격은 대략 목표 조성물의 예상된 전이 온도의 온도 범위일 수 있다.

[0049] 제2 니켈-티타늄 VAR 잉곳의 측정된 전이 온도가 소정의 규격 밖에 있을 경우, 제2 VAR 잉곳, 및 필요한 경우 추후의 VAR 잉곳이, 측정된 변태 온도가 소정의 규격 이내가 될 때까지 교정적인 합금화 첨가와 함께 연속적인 VAR 작업에서 재용해될 수 있다. 이러한 되풀이되는 재용해 및 합금화 실시가 근-등원자 니켈-티타늄 합금 조성 및 변태 온도에 대한 정확하고 정밀한 제어를 허용한다. 다양한 구체예에서, A_f , A_s , 및/또는 A_p 가 근-등원자 니켈-티타늄 합금을 반복적으로 재용해 및 합금화하기 위하여 이용된다 (오스테나이트 최대 온도(A_p)는 니켈-티타늄 형상기억 또는 초탄성 합금이 마르텐사이트로부터 오스테나이트로의 최고 변태 속도를 나타내는 온도임, 본 명세서에 참조로 포함되는 ASTM F2005 - 05: *Standard Terminology for Nickel-Titanium Shape Memory Alloys*를 참조하라).

[0050] 다양한 구체예에서, 티타늄 투입 재료 및 니켈 투입 재료가 진공 유도 용해되어 니켈-티타늄 합금이 제조될 수 있고, 니켈-티타늄 합금의 잉곳이 VIM 용해물로부터 주조될 수 있다. VIM 주조된 잉곳은 본 명세서에 기재된 구체예에 따라 열간 가공 및/또는 냉간 가공되고 열간 등방 가압될 수 있다. 요오드화물니켈 투입 재료는 예를 들어 전기분해 니켈 또는 니켈 분말을 포함할 수 있고, 티타늄 투입 재료는 티타늄 스폰지, 전기분해 티타늄 결정, 티타늄 분말, 및 요오드화물-감소된 티타늄 결정 바로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다. 니켈 투입 재료 및 티타늄 투입 재료가 VIM 도가니에 충전되고, 함께 용해되고, 최초 VIM 잉곳으로 주조될 수 있다.

[0051] 최초 근-등원자 니켈-티타늄 합금 조성물은, VIM 도가니 충전물에서 측정된 양의 니켈 투입 재료 및 티타늄 투입 재료를 포함하는 것에 의하여 (예를 들어, 50.8 원자 퍼센트 (대략 55.8 중량 퍼센트) 니켈, 티타늄 및 잔여 불순물과 같이) 가능한 한 정확하게 소정의 조성까지 용해될 수 있다. 다양한 구체예에서, 최초 근-등원자 니켈-티타늄 합금 조성의 정확성이 VAR을 이용하여 제조된 니켈-티타늄 합금과 관련하여 위에 기재된 바와 같이, VIM 잉곳 또는 다른 중간 또는 최종 밀 제품의 전이 온도 측정에 의하여 평가될 수 있다. 측정된 전이 온도가

소정의 규격 밖에 있을 경우, 최초 VIM 잉곳, 및, 필요한 경우, 이후의 VIM 잉곳 또는 다른 중간 또는 최종 밀 제품이 측정된 변태 온도가 소정의 규격 이내가 될 때까지 교정적인 합금화 첨가와 함께 연속적인 VIM 작업에서 재용해될 수 있다.

[0052] 다양한 구체예에서, 니켈-티타늄 합금은 하나 이상의 VIM 작업 및 하나 이상의 VAR 작업의 조합을 이용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 니켈-티타늄 합금 잉곳이 VIM 작업을 이용하여 니켈 투입 재료 및 티타늄 투입 재료로부터 제조되어 최초 잉곳이 제조될 수 있고, 이는 이후 VAR 작업에서 재용해된다. 포괄적 VAR 작업이 또한 이용될 수 있고 여기서 복수의 VIM 잉곳이 VAR 전극을 구성하기 위하여 사용된다.

[0053] 다양한 구체예에서, 니켈-티타늄 합금은 45.0 원자 퍼센트 내지 55.0 원자 퍼센트 니켈, 잔부 티타늄 및 잔여 불순물을 포함할 수 있다. 니켈-티타늄 합금은 45.0 원자 퍼센트 내지 56.0 원자 퍼센트 니켈 또는 예를 들어, 49.0 원자 퍼센트 내지 52.0 원자 퍼센트 니켈과 같이 그 안에 포괄되는 임의의 하위 범위를 포함할 수 있다. 니켈-티타늄 합금은 50.8 원자 퍼센트 니켈 (± 0.5 , ± 0.4 , ± 0.3 , ± 0.2 , 또는 ± 0.1 원자 퍼센트 니켈), 잔부 티타늄 및 잔여 불순물을 또한 포함할 수 있다. 니켈-티타늄 합금은 또한 55.04 원자 퍼센트 니켈 (± 0.10 , ± 0.05 , ± 0.04 , ± 0.03 , ± 0.02 , 또는 ± 0.01 원자 퍼센트 니켈), 잔부 티타늄 및 잔여 불순물을 포함할 수 있다.

[0054] 다양한 구체예에서, 니켈-티타늄 합금은 50.0 중량 퍼센트 내지 60.0 중량 퍼센트 니켈, 잔부 티타늄 및 잔여 불순물을 포함할 수 있다. 니켈-티타늄 합금은 50.0 중량 퍼센트 내지 60.0 중량 퍼센트 니켈 또는 예를 들어, 54.2 중량 퍼센트 내지 57.0 중량 퍼센트 니켈과 같이 그 안에 포괄되는 임의의 하위 범위를 포함할 수 있다. 니켈-티타늄 합금은 55.8 중량 퍼센트 니켈 (± 0.5 , ± 0.4 , ± 0.3 , ± 0.2 , 또는 ± 0.1 중량 퍼센트 니켈), 잔부 티타늄 및 잔여 불순물을 포함할 수 있다. 니켈-티타늄 합금은 54.5 중량 퍼센트 니켈 (± 2 , ± 1 , ± 0.5 , ± 0.4 , ± 0.3 , ± 0.2 , 또는 ± 0.1 중량 퍼센트 니켈), 잔부 티타늄 및 잔여 불순물을 포함할 수 있다.

[0055] 다양한 본 명세서에 기재된 구체예는 니켈 및 티타늄 이외에도 최소 하나의 합금화 원소, 예컨대, 예를 들어, 구리, 철, 코발트, 니오븀, 크롬, 하프늄, 지르코늄, 백금, 및/또는 팔라듐을 포함하는 형상기억 또는 초탄성 니켈-티타늄 합금에 또한 적용 가능하다. 다양한 구체예에서, 형상기억 또는 초탄성 니켈-티타늄 합금은 니켈, 티타늄, 잔여 불순물, 및 1.0 원자 퍼센트 내지 30.0 원자 퍼센트의 예를 들어, 구리, 철, 코발트, 니오븀, 크롬, 하프늄, 지르코늄, 백금, 및 팔라듐과 같은 최소 하나의 다른 합금화 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 형상기억 또는 초탄성 니켈-티타늄 합금은 니켈, 티타늄, 잔여 불순물, 및 5.0 원자 퍼센트 내지 30.0 원자 퍼센트 하프늄, 지르코늄, 백금, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 다양한 구체예에서, 형상기억 또는 초탄성 니켈-티타늄 합금은 니켈, 티타늄, 잔여 불순물, 및 1.0 원자 퍼센트 내지 5.0 원자 퍼센트 구리, 철, 코발트, 니오븀, 크롬, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0056] 다음의 비제한적이고 비망라적인 실시예는 본 명세서에 기재된 구체예의 범위를 제한하지 않고 다양한 비제한적이고 비망라적인 구체예를 추가로 설명하도록 의도된다.

[0057] 실시예

[0058] 실시예 1:

[0059] 0.5-인치 직경 니켈-티타늄 합금 바가 일곱 개의 (7) 바 샘플로 절단되었다. 섹션들은 각각 표 1에 나타난 바와 같이 처리되었다.

표 1

샘플 번호	처리
1	없음
2	HIP'ed: 800°C; 15,000 psi; 2 시간
3	HIP'ed: 850°C; 15,000 psi; 2 시간
4	HIP'ed: 900°C; 15,000 psi; 2 시간
5	HIP'ed: 800°C; 45,000 psi; 2 시간
6	HIP'ed: 850°C; 45,000 psi; 2 시간
7	HIP'ed: 900°C; 45,000 psi; 2 시간

[0061] 열간 등방 가압 처리 이후, 샘플 2-7이 각각 샘플의 대략적인 중심선에서 종방향으로 섹션화되어 주사 전자 현미경법(SEM)을 위한 샘플이 제조되었다. 샘플 1은 어떠한 열간 등방 가압 처리도 없이 입수된 그대로의 상태로

종방향으로 섹션화되었다. 인접하는 비금속 개재물과 기공 공극의 최대 크기 및 면적 분율은 ASTM E1245 - 03 (2008) - *Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*에 따라 측정되었다. 전체 종방향 단면이 후방산란 전자 모드에서 SEM을 이용하여 검사되었다. 인접하는 비금속 개재물과 기공의 가장 큰 가지 영역 셋을 포함하는 SEM 시야가 각각의 섹션화된 샘플에 대하여 500x 배율로 촬영되었다. 섹션화된 샘플당 세 장의 SEM 사진 각각에서 사진 분석 소프트웨어가 비금속 개재물 및 기공의 최대 크기 및 면적 분율 측정에 이용되었다. 결과가 표 2 및 3에 제시된다.

표 2

[0062]

샘플 번호	최대 개재물 치수 (마이크로미터)	최대 면적 분율 (%)	최대 개재물 치수에 상응하는 SEM 사진
1	51.5	1.88	도 4a
2	43.6	2.06	도 4b
3	35.9	1.44	도 4c
4	29.4	1.46	도 4e
5	32.1	1.87	도 4e
6	29.4	1.86	도 4f
7	38.8	1.84	도 4g

표 3

[0063]

샘플 번호	셋의 최대 개재물 치수의 평균 (마이크로미터)	셋의 최대 면적 분율의 평균 (%)
1	49.1	1.57
2	39.3	1.73
3	33.8	1.28
4	27.7	1.18
5	30.1	1.42
6	28.8	1.49
7	34.8	1.55

[0064]

결과는 열간 등방 가압 작업이 일반적으로 비금속 개재물 및 기공의 조합된 크기 및 면적 분율을 감소시킴을 나타낸다. 열간 등방 가압된 니켈-티타늄 합금 바는 일반적으로 ASTM F 2063 - 12 표준 규격의 요건을 충족시켰다 (39.0 마이크로미터(0.0015 인치)의 최대 허용 가능 길이 치수, 및 2.8%의 최대 면적 분율). 도 4b-4g와 도 4a의 비교는 열간 등방 가압 작업이 니켈-티타늄 합금 바 중의 기공을 감소시키고 일부 경우에 제거함을 나타낸다.

[0065]

실시예 2:

[0066]

0.5-인치 직경 니켈-티타늄 합금 바가 일곱 개의 (7) 바 샘플로 절단되었다. 샘플들은 각각 표 4에 나타난 바와 같이 처리되었다.

표 4

[0067]

샘플 번호	처리
1	없음
2	HIP'ed: 800°C; 15,000 psi; 2 시간
3	HIP'ed: 850°C; 15,000 psi; 2 시간
4	HIP'ed: 900°C; 15,000 psi; 2 시간
5	HIP'ed: 800°C; 45,000 psi; 2 시간
6	HIP'ed: 850°C; 45,000 psi; 2 시간
7	HIP'ed: 900°C; 45,000 psi; 2 시간

[0068]

열간 등방 가압 처리 이후, 샘플 2-7이 각각 샘플의 대략적인 중심선에서 종방향으로 섹션화되어 주사 전자 현

미경법(SEM)을 위한 섹션이 제조되었다. 샘플 1은 어떠한 열간 등방 가압 처리도 없이 입수된 그대로의 상태로 종방향으로 섹션화되었다. 인접하는 비금속 개재물과 기공 공극의 최대 크기 및 면적 분율은 ASTM E1245 - 03 (2008) - *Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*에 따라 측정되었다. 전체 종방향 단면이 후방산란 전자 모드에서 SEM을 이용하여 검사되었다. 인접하는 비금속 개재물과 기공의 가장 큰 가지 영역 셋을 포함하는 SEM 시야가 각각의 섹션화된 샘플에 대하여 500x 배율로 촬영되었다. 섹션화된 샘플당 세 장의 SEM 사진 각각에서 사진 분석 소프트웨어가 비금속 개재물 및 기공의 최대 크기 및 면적 분율을 측정에 이용되었다. 결과가 표 5 및 6에 제시된다.

표 5

[0069]

샘플 번호	최대 개재물 치수 (마이크로미터)	최대 면적 분율 (%)	최대 개재물 치수에 상응하는 SEM 사진
1	52.9	1.63	도 5a
2	41.7	1.23	도 5b
3	28.3	1.63	도 5c
4	29.9	0.85	도 5d
5	34.1	0.95	도 5e
6	30.2	1.12	도 5f
7	34.7	1.25	도 5g

표 6

[0070]

섹션 번호	셋의 최대 개재물 치수의 평균 (마이크로미터)	셋의 최대 면적 분율의 평균 (%)
1	49.0	1.45
2	37.0	1.15
3	27.8	1.28
4	27.9	0.80
5	32.8	0.88
6	29.0	1.05
7	33.1	1.11

[0071]

결과는 열간 등방 가압 작업이 일반적으로 비금속 개재물 및 기공의 조합된 크기 및 면적 분율을 감소시킴을 나타낸다. 열간 등방 가압된 니켈-티타늄 합금 바는 일반적으로 ASTM F 2063 - 12 표준 규격의 요건을 충족시켰다 (39.0 마이크로미터(0.0015 인치)의 최대 허용 가능 길이 치수, 및 2.8%의 최대 면적 분율). 도 5b-5g와 도 5a의 비교는 열간 등방 가압 작업이 니켈-티타늄 합금 바 중의 기공을 감소시키고 일부 경우에 제거함을 나타낸다.

[0072]

실시예 3:

[0073]

0.5-인치 직경 니켈-티타늄 합금 바가 900°C 및 15,000 psi에서 2 시간 동안 열간 등방 가압되었다. 열간 등방 가압된 바는 종방향으로 섹션화되어 주사 전자 현미경법(SEM)을 위하여 여덟의 (8) 종방향 샘플 섹션이 제조되었다. 인접하는 비금속 개재물과 기공 공극의 최대 크기 및 면적 분율은 ASTM E1245 - 03 (2008) - *Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*에 따라 측정되었다. 여덟의 종방향 단면 각각이 후방산란 전자 모드에서 SEM을 이용하여 검사되었다. 인접하는 비금속 개재물과 기공의 가장 큰 가지 영역 셋을 포함하는 SEM 시야가 각각의 샘플 섹션에 대하여 500x 배율로 촬영되었다. 샘플 섹션당 세 장의 SEM 사진 각각에서 사진 분석 소프트웨어가 비금속 개재물 및 기공의 최대 크기 및 면적 분율을 측정에 이용되었다. 결과가 표 7에 제시된다.

표 7

[0074]

샘플 섹션	최대 개재물 치수 (마이크로미터)	최대 면적 분율 (%)	최대 개재물 치수에 상응하는 SEM 사진
1	34.7	1.15	도 6a
2	29.0	1.09	도 6b
3	28.7	1.23	도 6c

4	34.7	1.20	도 6d
5	32.8	1.42	도 6e
6	28.3	1.23	도 6f
7	35.4	0.95	도 6g
8	34.4	1.03	도 6h
평균	32.3	1.20	---

[0075] 결과는 열간 등방 가압된 니켈-티타늄 합금 바가 일반적으로 ASTM F 2063 - 12 표준 규격의 요건을 충족시킴을 나타낸다 (39.0 마이크로미터(0.0015 인치)의 최대 허용 가능 길이 치수, 및 2.8%의 최대 면적 분율). 도 6a-6h의 연구는 열간 등방 가압 작업이 니켈-티타늄 합금 바 중의 기공을 제거함을 나타낸다.

[0076] 실시예 4:

[0077] 둘의 (2) 4.0-인치 직경 니켈-티타늄 합금 빌릿 (빌릿-A 및 빌릿-B)이 각각 둘의 (2) 더 작은 빌릿으로 절단되어 총 넷의 (4) 빌릿 샘플이 제조되었다: A1, A2, B1, 및 B2. 섹션들은 각각 표 8에 나타난 바와 같이 처리되었다.

표 8

빌릿 샘플	처리 (빌릿-A)
A1	없음
A2	HIP'ed: 900°C; 15 ksi; 2 시간
B1	없음
B2	HIP'ed: 900°C; 15 ksi; 2 시간

[0079] 열간 등방 가압 처리 이후, 샘플 A2 및 B2가 각각 섹션의 대략적인 중심선에서 종방향으로 섹션화되어 주사 전자 현미경법(SEM)을 위한 샘플이 제조되었다. 샘플 A1 및 B1은 어떠한 열간 등방 가압 처리도 없이 입수된 그대로의 상태로 종방향으로 섹션화되었다. 인접하는 비금속 개재물과 기공 공극의 최대 크기 및 면적 분율은 ASTM E1245 - 03 (2008) - *Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*에 따라 측정되었다. 전체 종방향 단면이 후방산란 전자 모드에서 SEM을 이용하여 검사되었다. 인접하는 비금속 개재물과 기공의 가장 큰 가시 영역 셋을 포함하는 SEM 시야가 각각의 섹션화된 샘플에 대하여 500x 배율로 촬영되었다. 섹션화된 샘플당 세 장의 SEM 사진 각각에서 사진 분석 소프트웨어가 비금속 개재물 및 기공의 최대 크기 및 면적 분율 측정에 이용되었다. 결과가 표 9에 제시된다.

표 9

샘플	최대 개재물 치수 (마이크로미터)	최대 면적 분율 (%)	최대 개재물 치수에 상응하는 SEM 사진
A1	68.7	1.66	도 7a
A2	48.5	1.85	도 7b
B1	69.9	1.56	도 7c
B2	45.2	1.59	도 7d

[0081] 결과는 열간 등방 가압 작업이 일반적으로 비금속 개재물 및 기공의 조합된 크기 및 면적 분율을 감소시킴을 나타낸다. 도 7a 및 7c와 도 7b 및 7d 각각의 비교는 열간 등방 가압 작업이 니켈-티타늄 합금 빌릿 중의 기공을 감소시키고 일부 경우에 제거함을 나타낸다.

[0082] 실시예 5:

[0083] 니켈-티타늄 합금 잉곳이 열간 단조되고, 열간 압연되고, 냉간 인발되어 0.53-인치 직경 바가 제조되었다. 니켈-티타늄 합금 바는 900°C 및 15,000 psi에서 2 시간 동안 열간 등방 가압되었다. 열간 등방 가압된 바는 종방향으로 섹션화되어 주사 전자 현미경법(SEM)을 위하여 다섯의 (5) 종방향 샘플 섹션이 제조되었다. 인접하는 비금속 개재물과 기공 공극의 최대 크기 및 면적 분율은 ASTM E1245 - 03 (2008) - *Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*에

따라 측정되었다. 다섯의 종방향 단면 각각이 후방산란 전자 모드에서 SEM을 이용하여 검사되었다. 인접하는 비금속 개재물과 기공의 가장 큰 가시 영역 셋을 포함하는 SEM 시야가 각각의 샘플 섹션에 대하여 500x 배율로 촬영되었다. 샘플 섹션당 세 장의 SEM 사진 각각에서 사진 분석 소프트웨어가 비금속 개재물 및 기공의 최대 크기 및 면적 분율 측정에 이용되었다. 결과가 표 10에 제시된다.

표 10

[0084]

샘플 섹션	최대 개재물 치수 (마이크로미터)	최대 면적 분율 (%)	최대 개재물에 상응하는 SEM 사진
1	36.8	1.78	도 8a
2	34.3	1.36	도 8b
3	37.1	1.21	도 8c
4	37.7	1.60	도 8d
5	45.0	1.69	도 8e
평균	38.2	1.53	---

[0085]

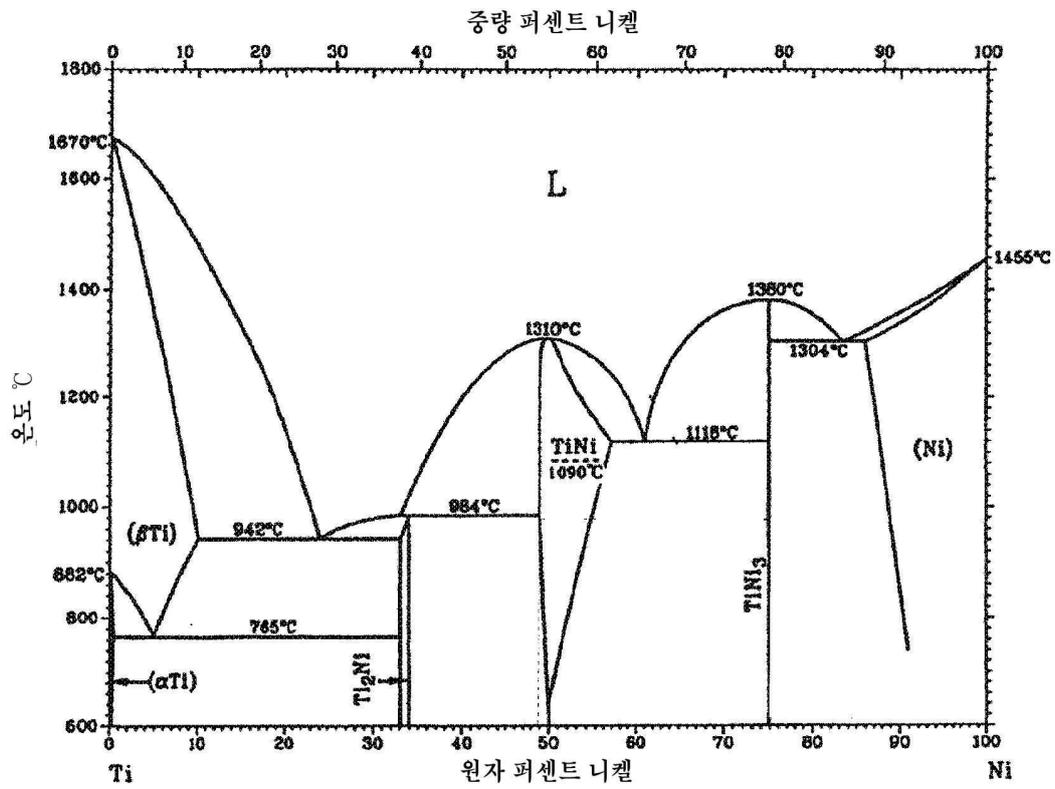
결과는 냉간 인발되고 열간 등방 가압된 니켈-티타늄 합금 바가 일반적으로 ASTM F 2063 - 12 표준 규격의 요건을 충족시킴을 나타낸다 (39.0 마이크로미터(0.0015 인치)의 최대 허용 가능 길이 치수, 및 2.8%의 최대 면적 분율). 도 6a-6h의 연구는 열간 등방 가압 작업이 니켈-티타늄 합금 바 중의 기공을 제거함을 나타낸다.

[0086]

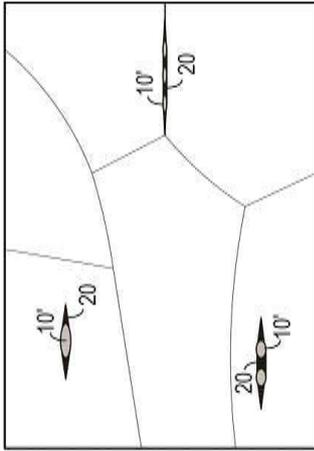
본 명세서는 다양한 비제한적이고 비망라적인 구체예를 참조하여 작성되었다. 그러나, 당해 분야의 숙련가는 개시된 구체예(또는 이의 일부)의 다양한 대체, 변형, 또는 임의의 조합이 본 명세서의 범위 내에서 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 본 명세서가 본 명세서에 명시적으로 제시되지 않은 추가적인 구체예를 뒷받침함이 고려되고 이해된다. 그러한 구체예는, 예를 들어 다양한 비제한적이고 비망라적인 본 명세서에 기재된 구체예의 임의의 개시된 단계, 구성성분, 요소, 특성, 양태, 특징, 한계 등을 조합하고, 변형시키고, 또는 재조직하여 획득될 수 있다. 이러한 방식으로, 출원인은 본 명세서에 다양하게 기재된 특성을 부가하기 위하여 심사 동안 청구범위를 보정할 권리를 가지고, 그러한 보정은 35 U.S.C. § § 112(a) 및 132(a)의 요건을 준수한다.

도면

도면1

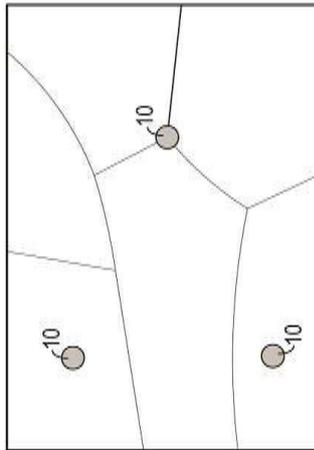


도면2



도 2B

가공
→

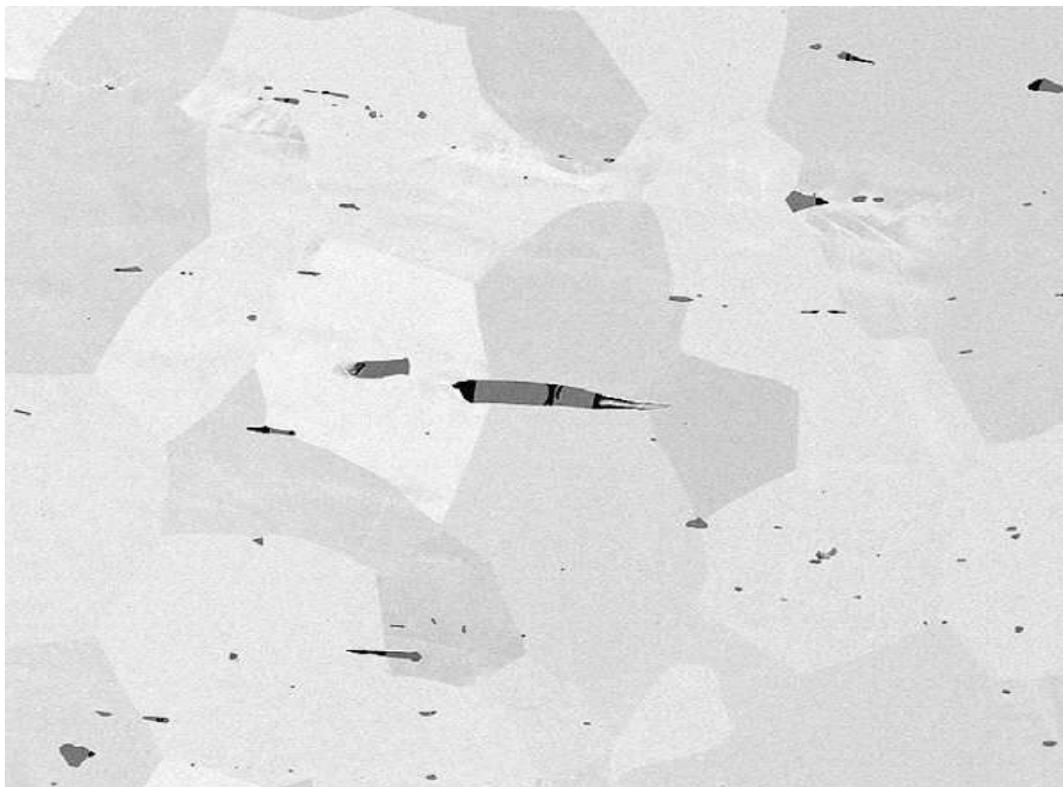


도 2A

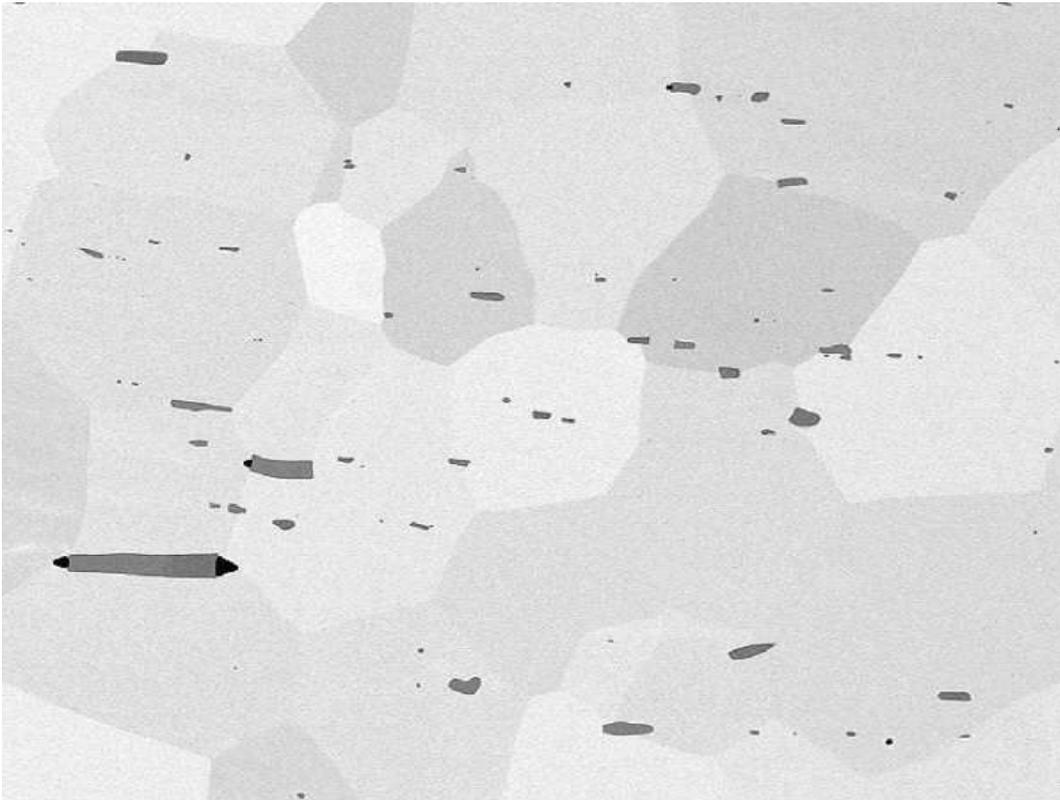
도면3



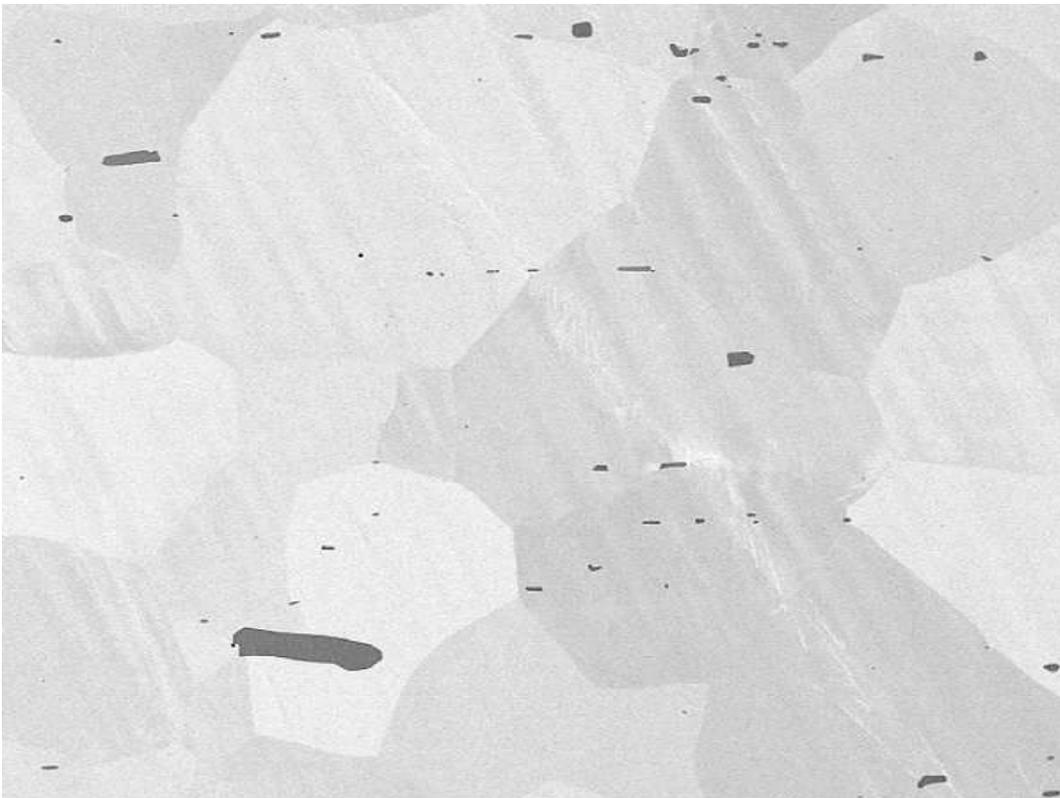
도면4a



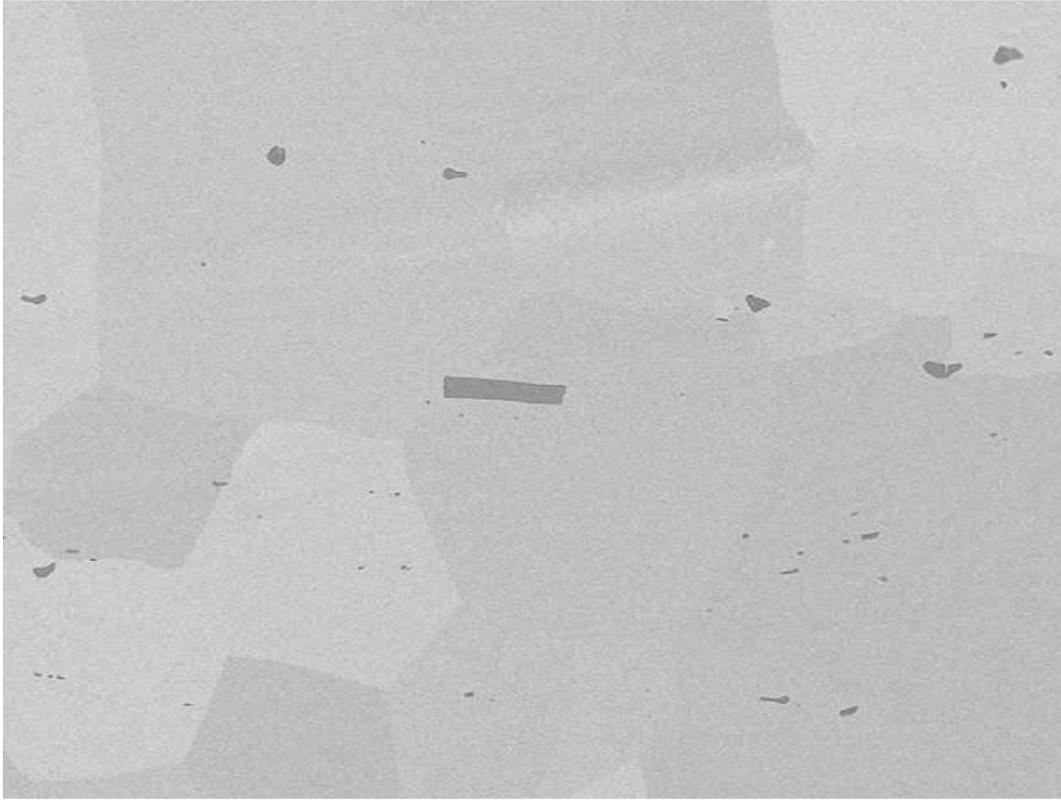
도면4b



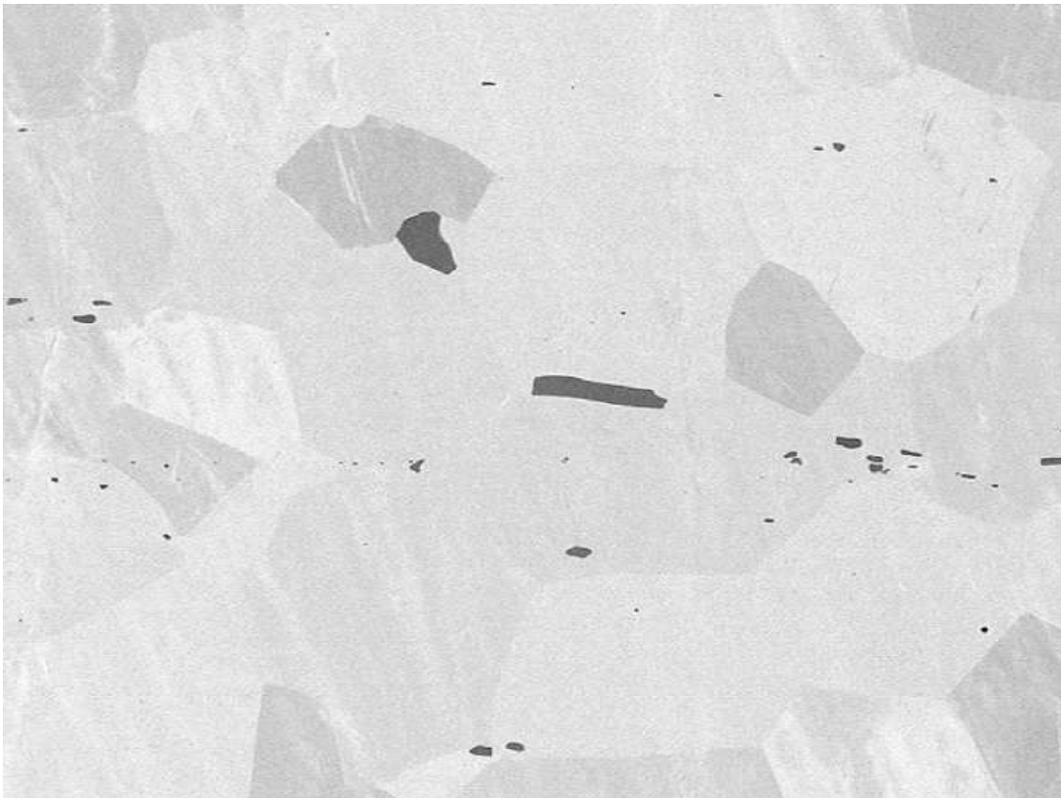
도면4c



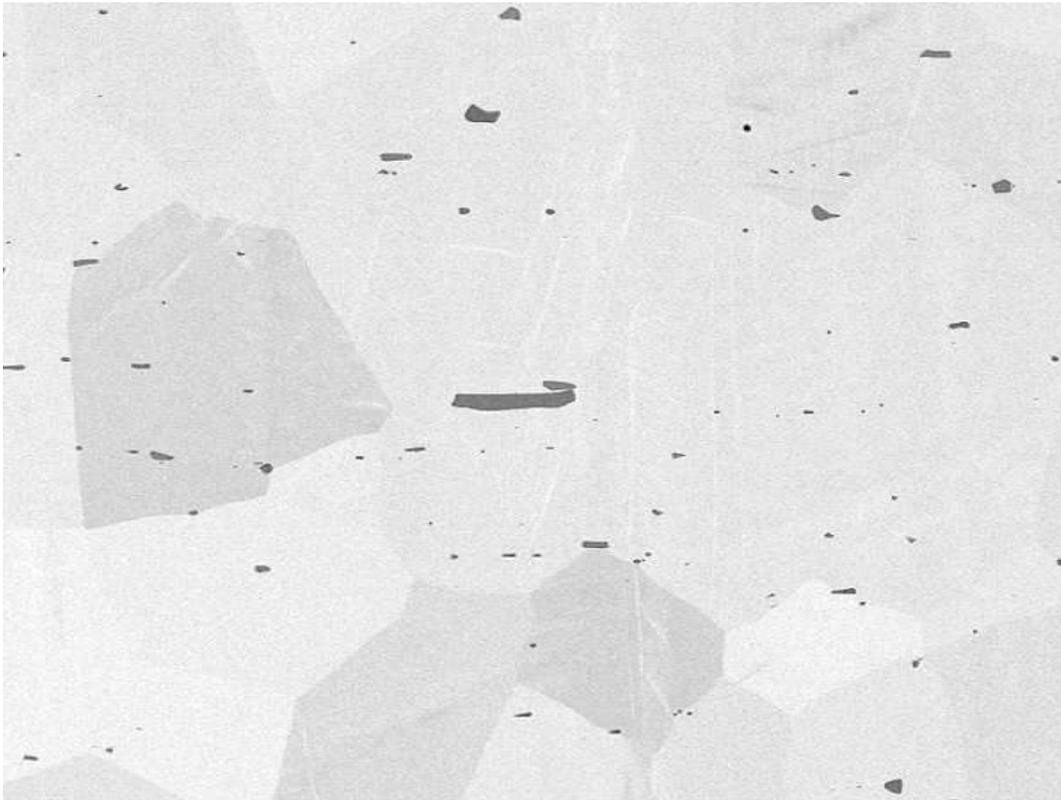
도면4d



도면4e



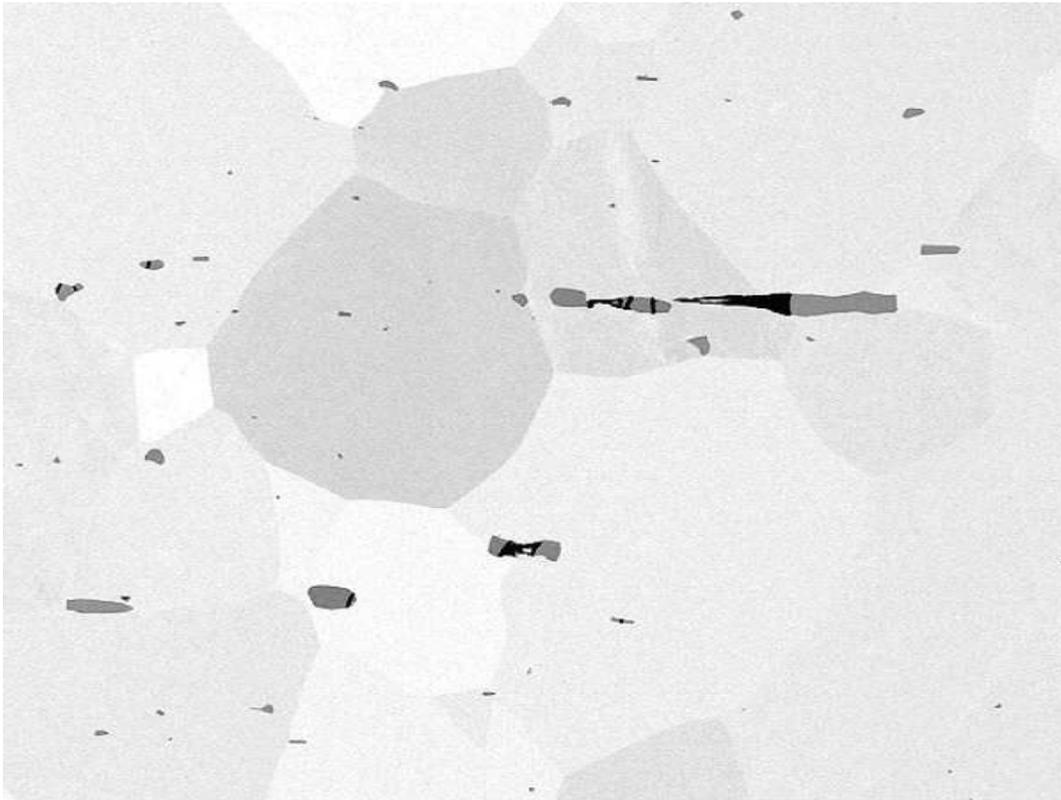
도면4f



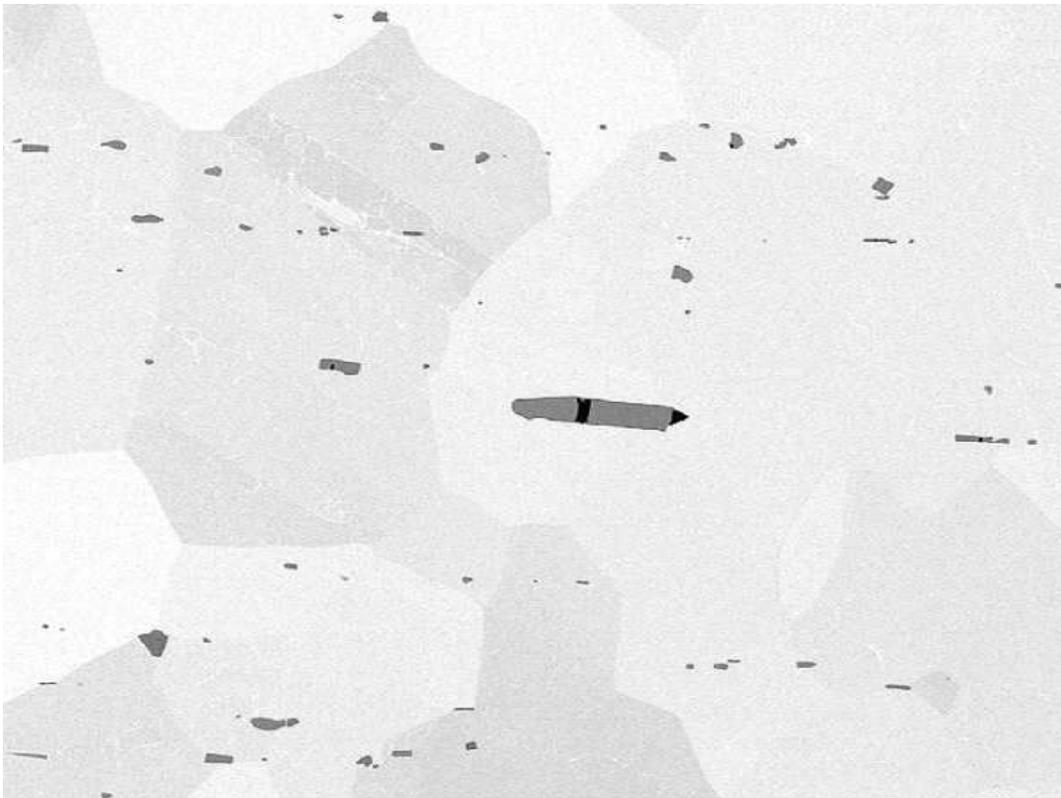
도면4g



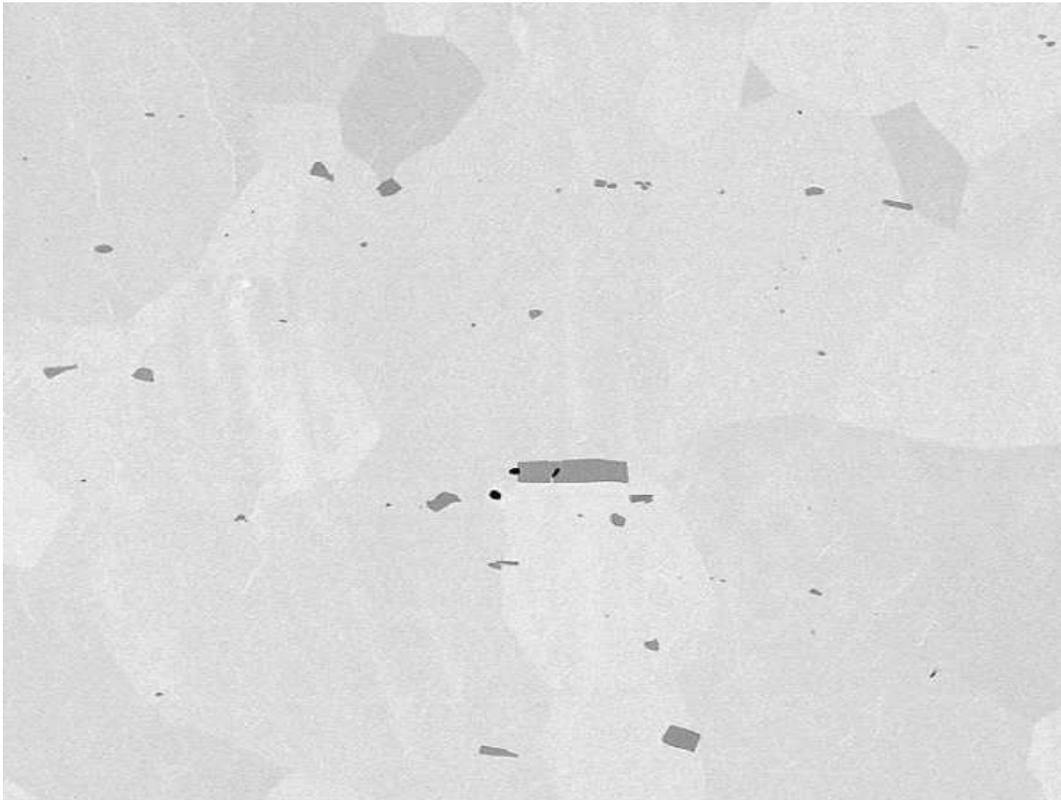
도면5a



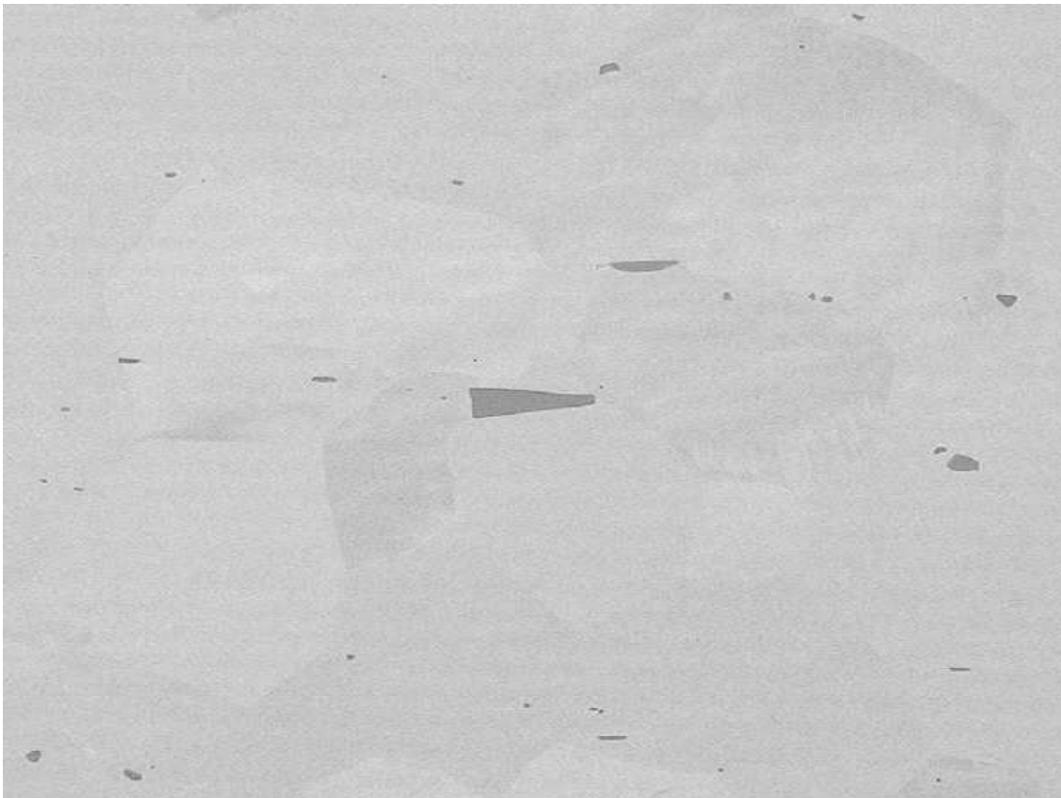
도면5b



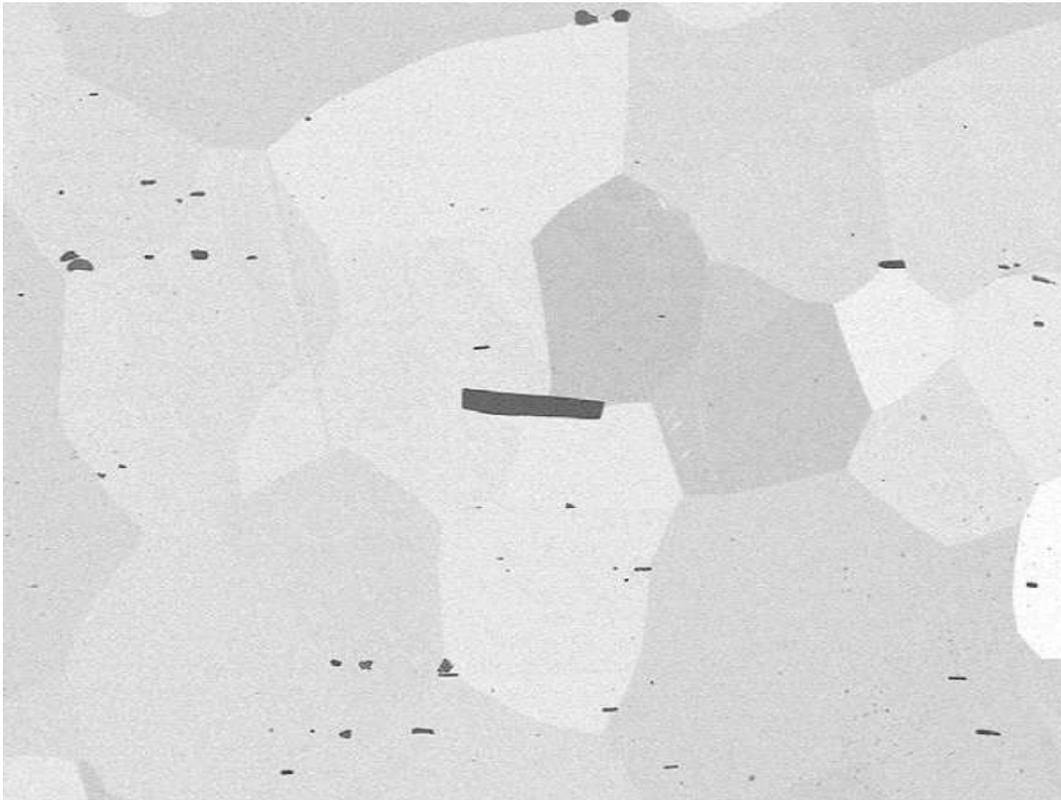
도면5c



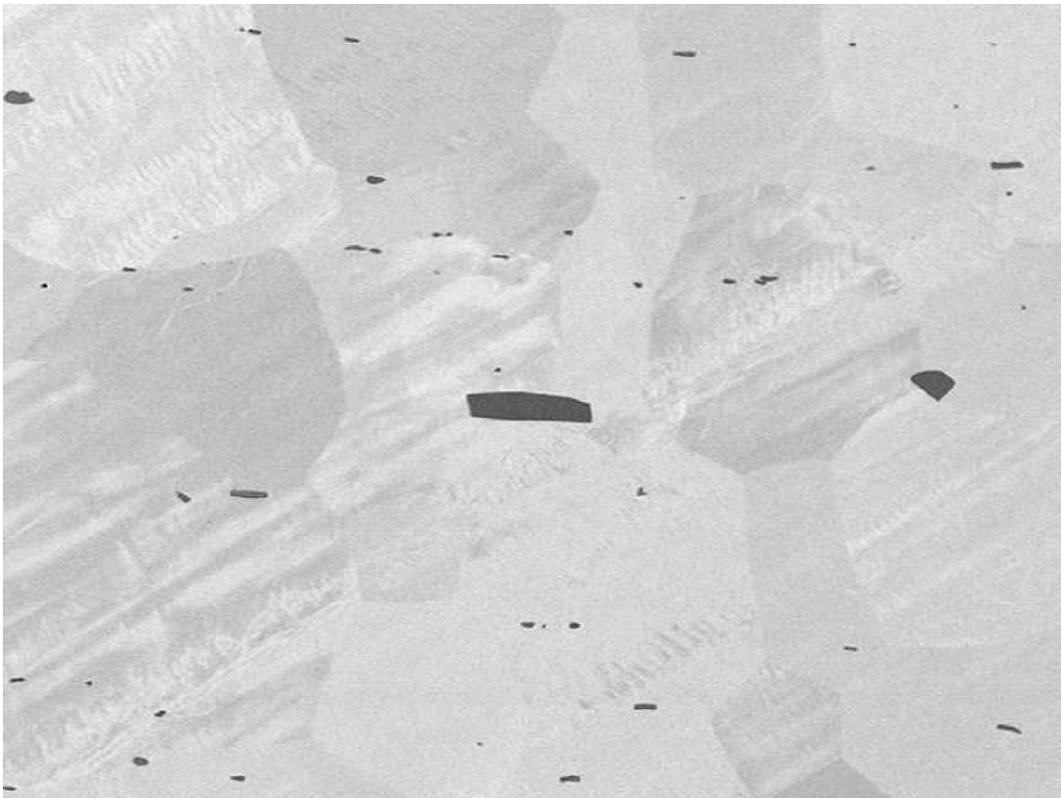
도면5d



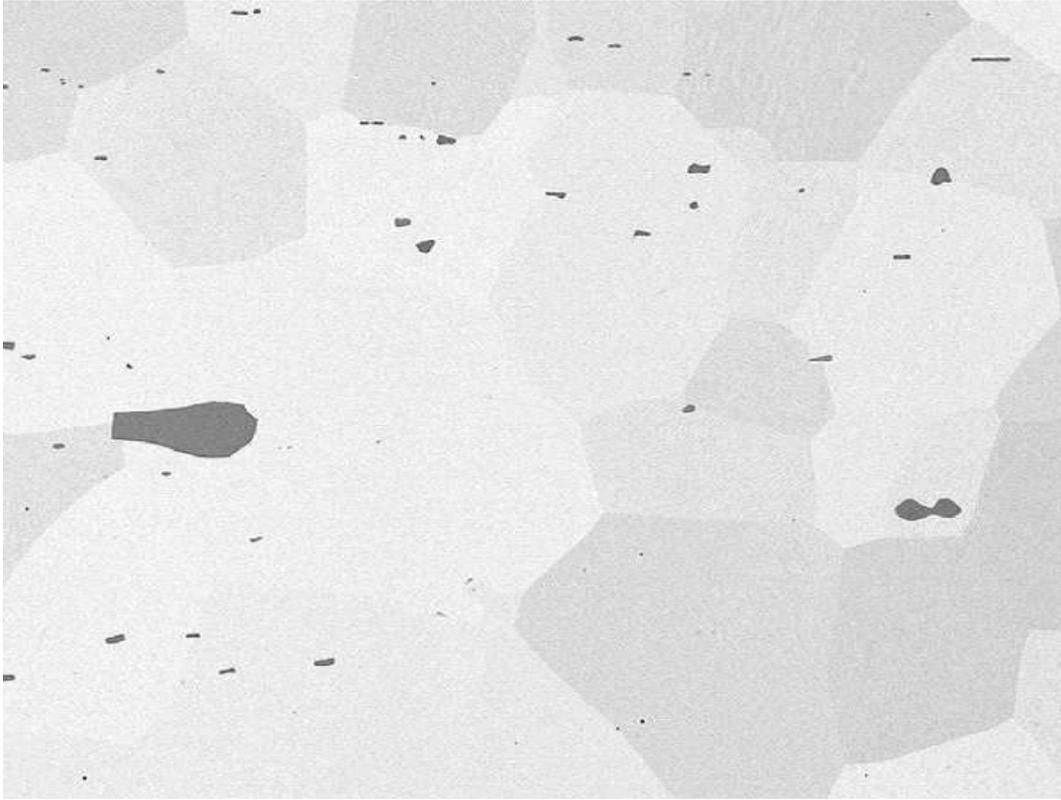
도면5e



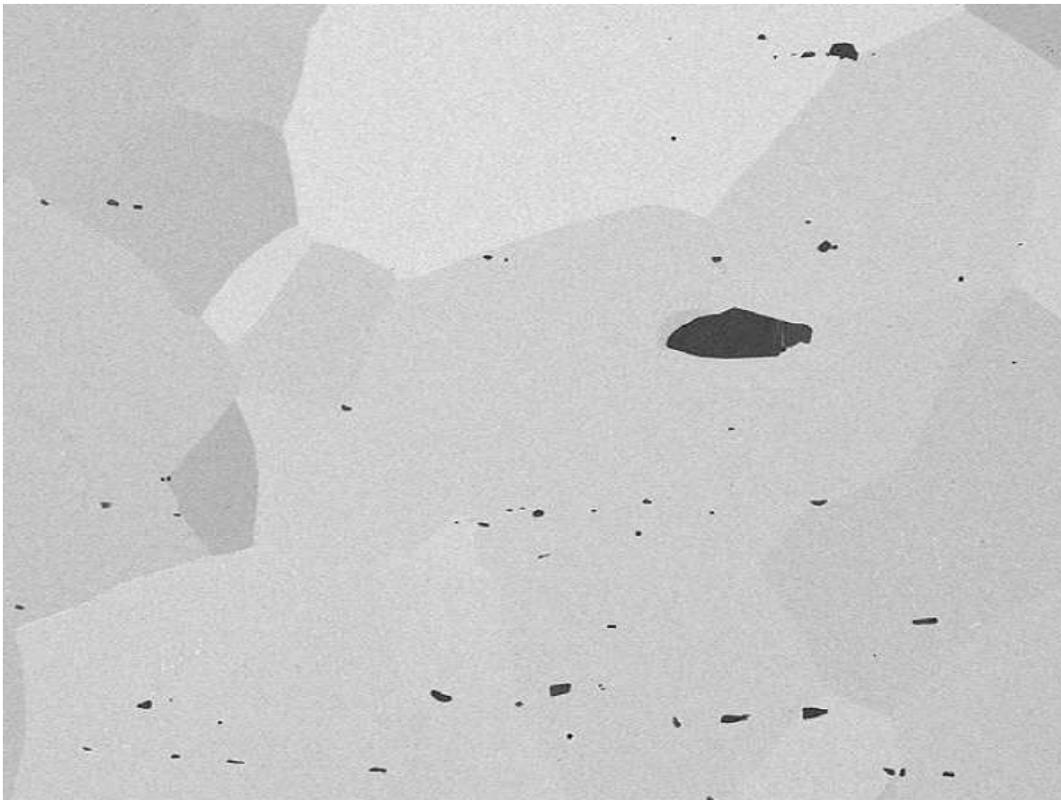
도면5f



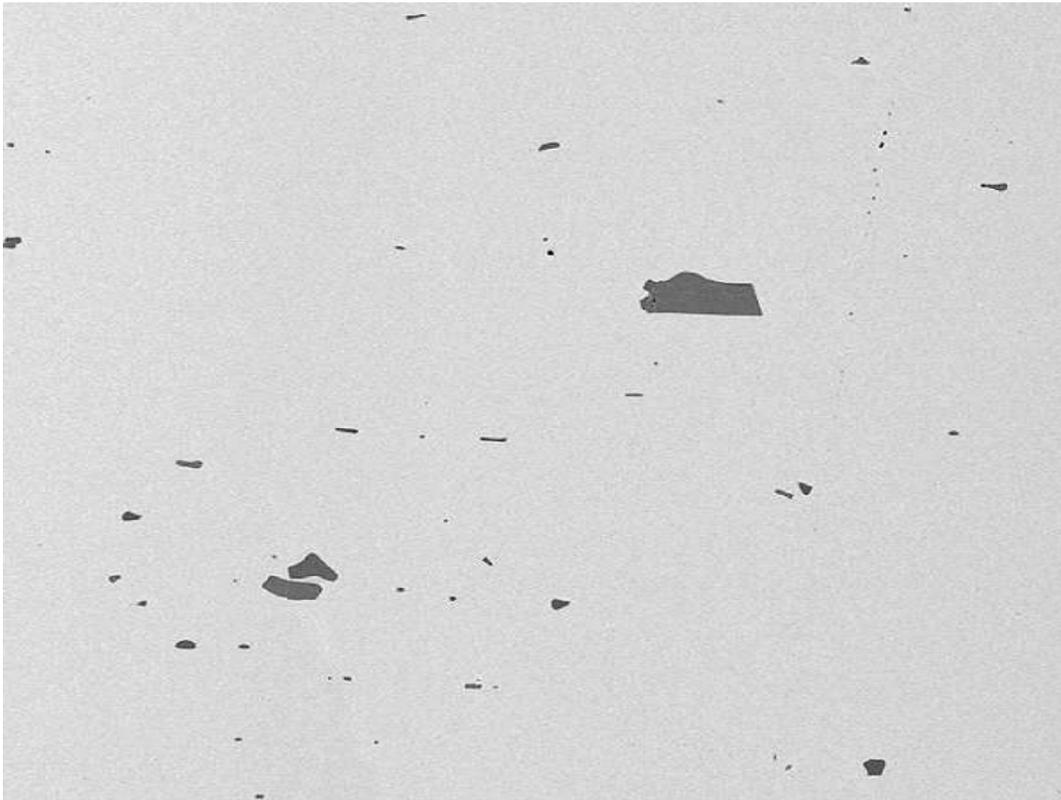
도면5g



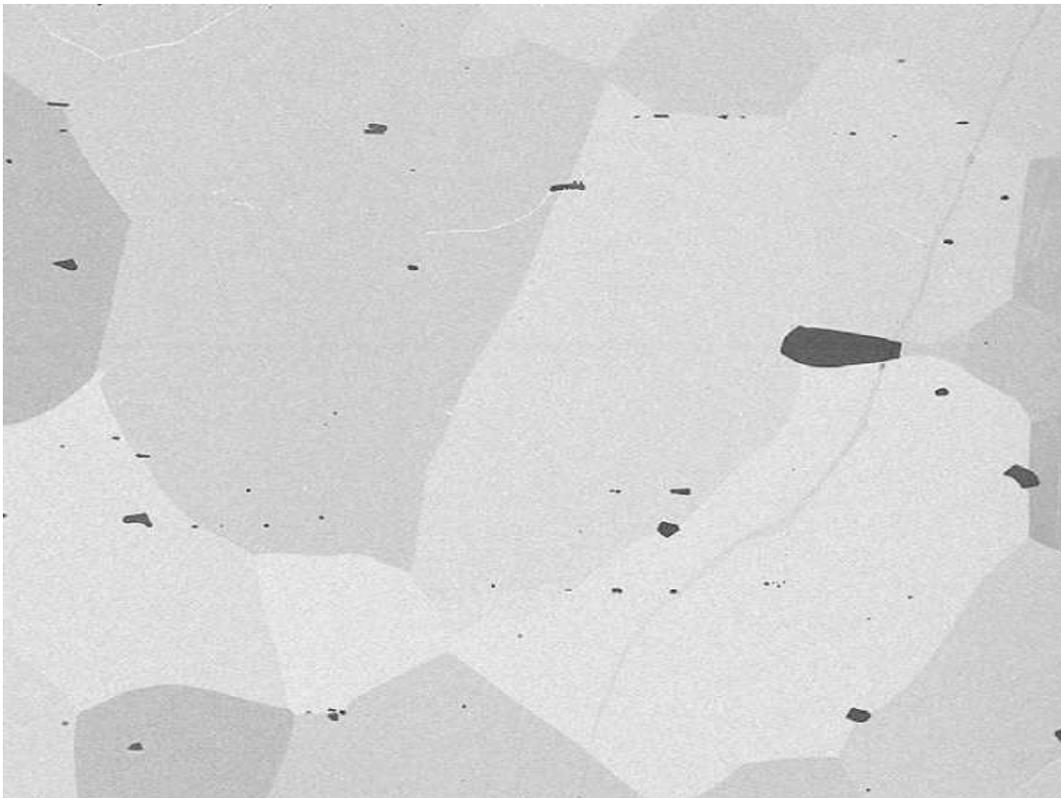
도면6a



도면6b



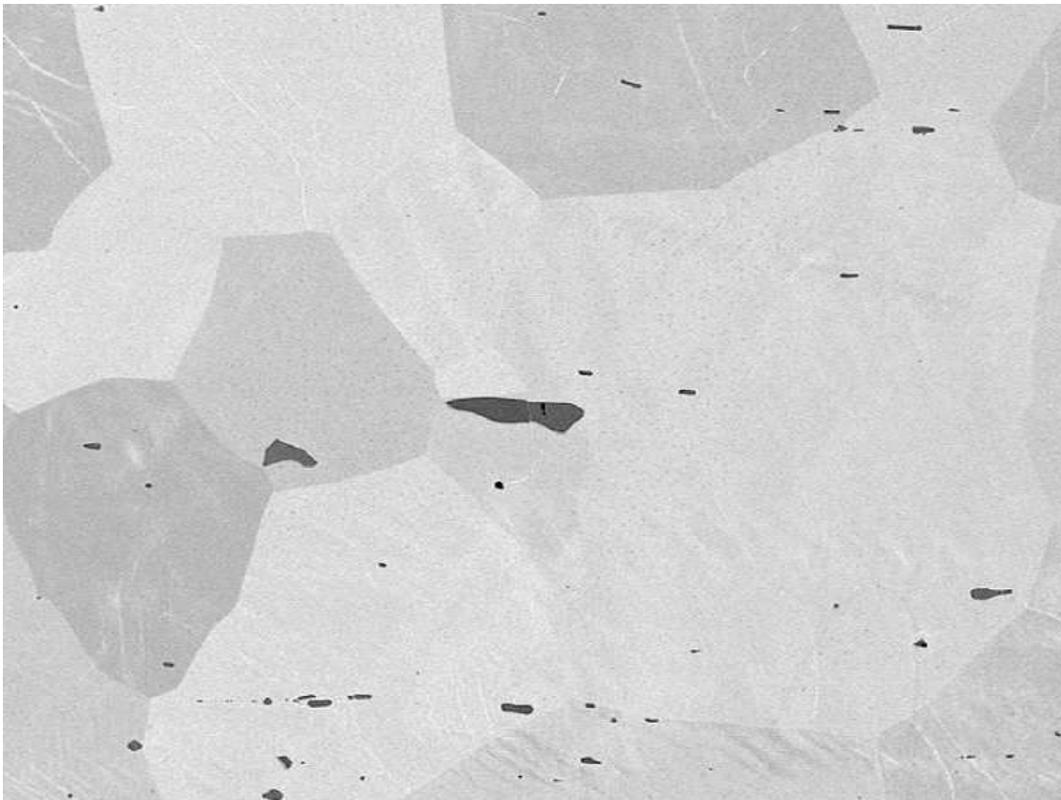
도면6c



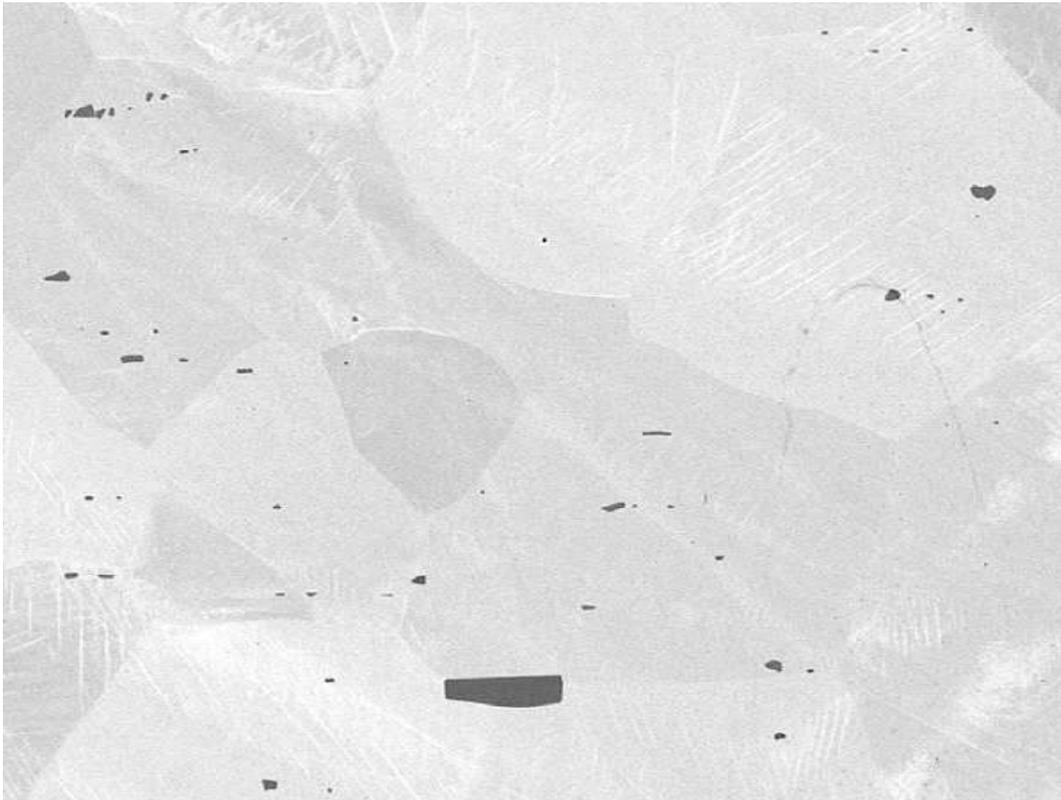
도면6d



도면6e



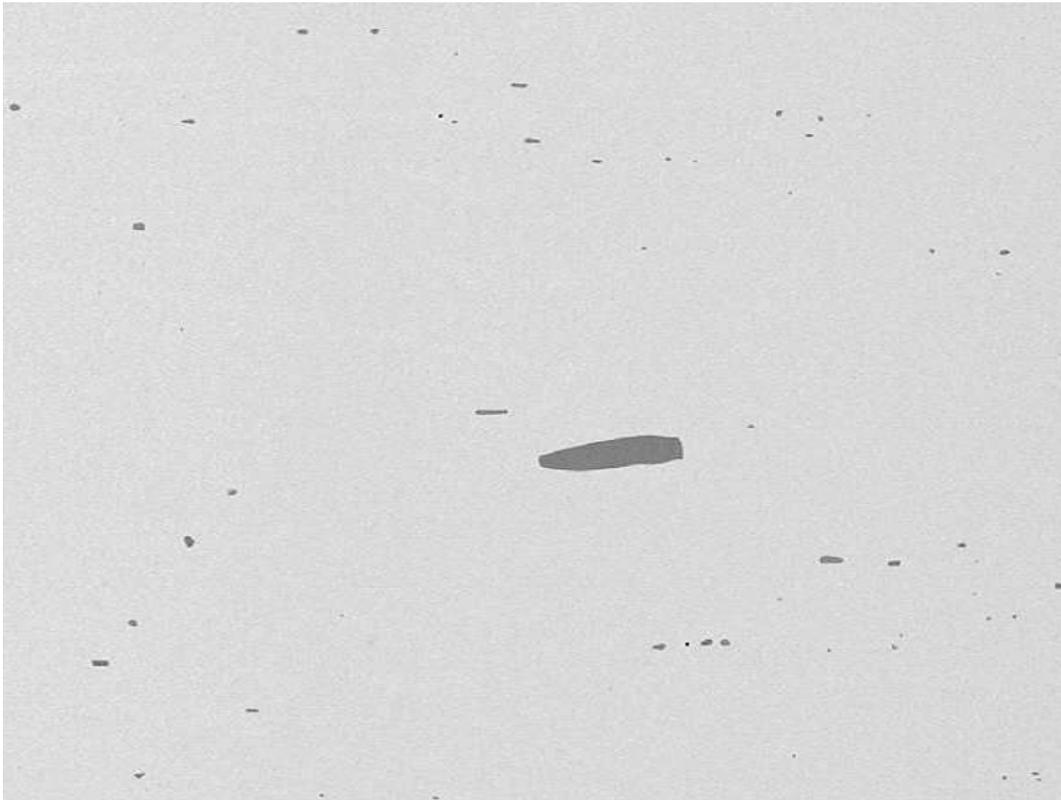
도면6f



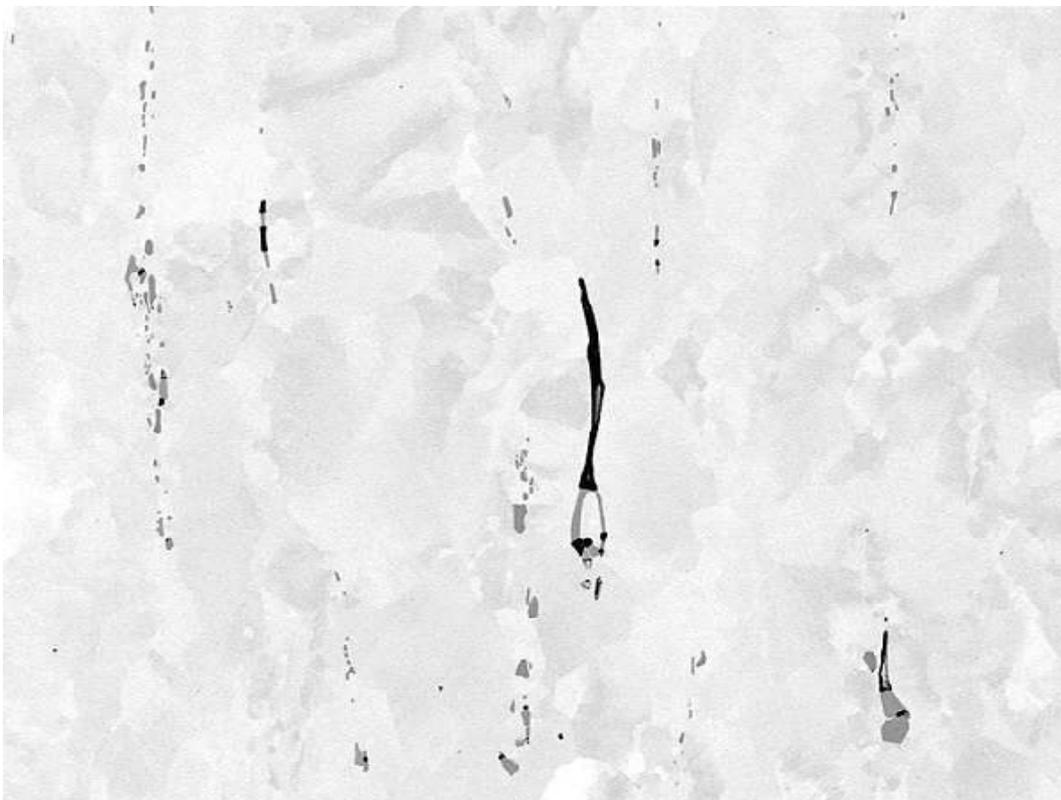
도면6g



도면6h



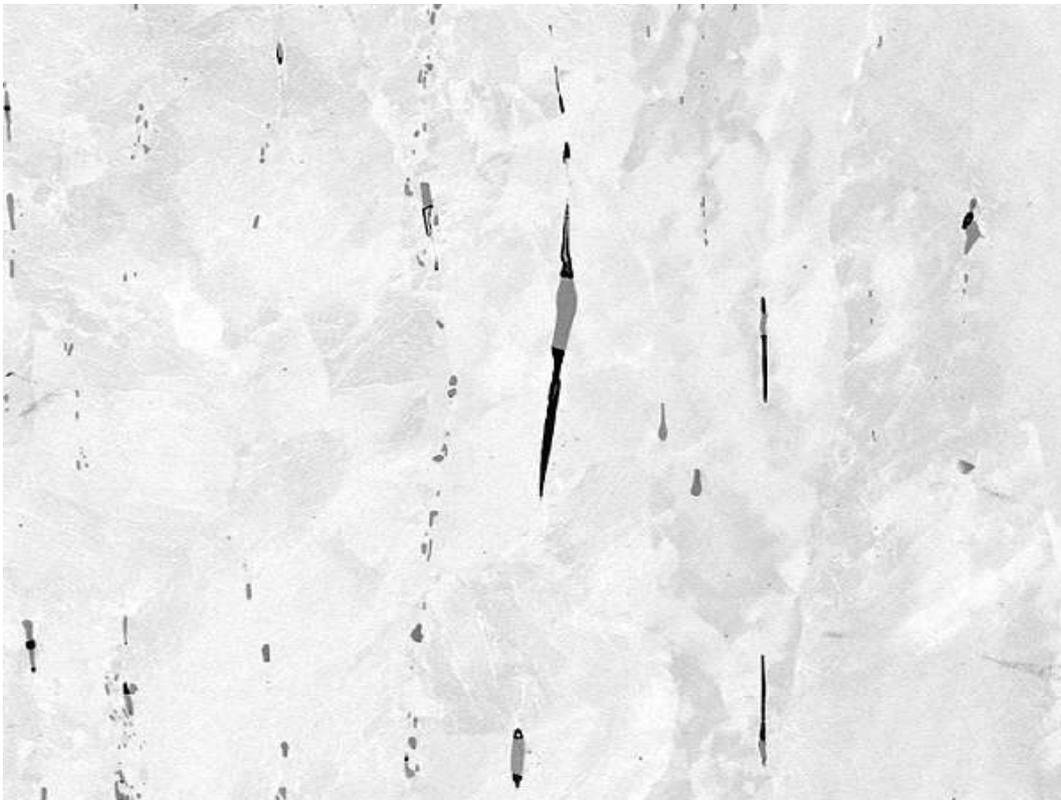
도면7a



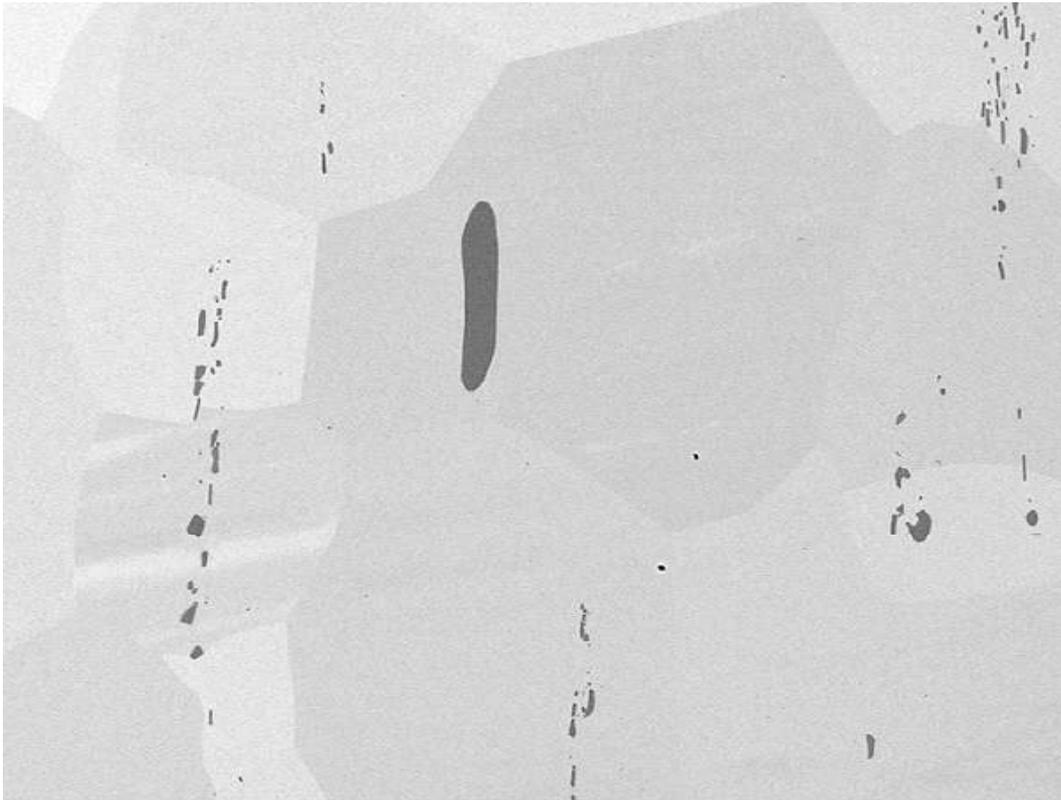
도면7b



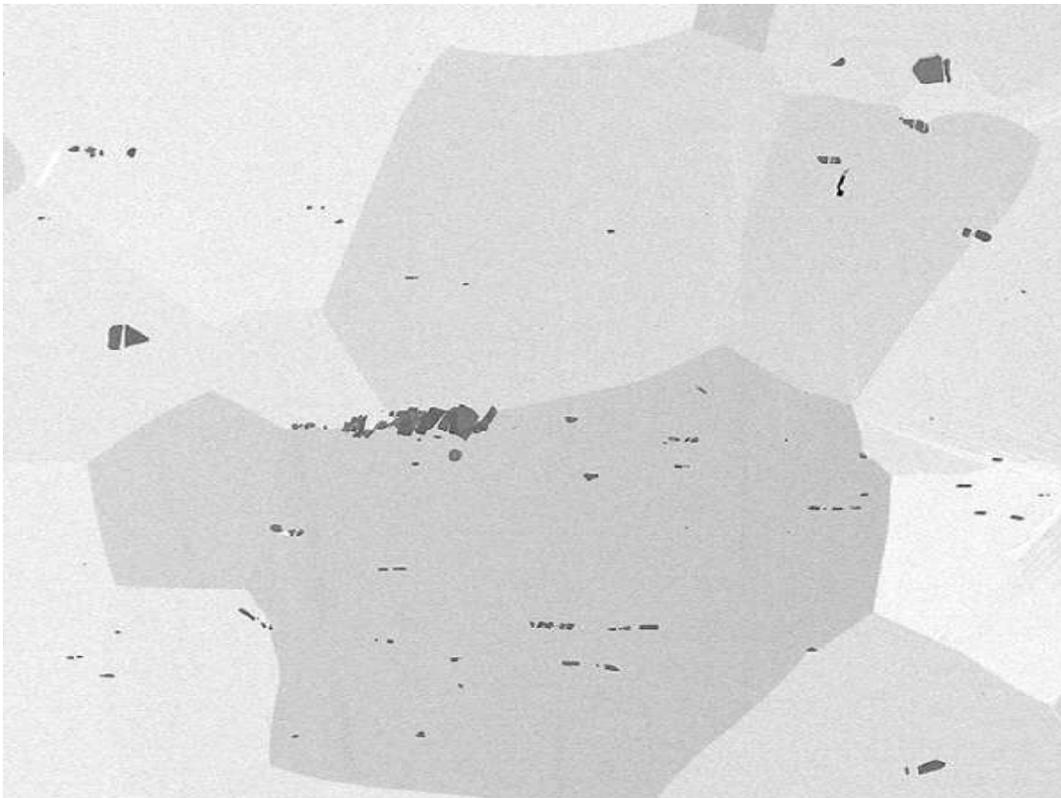
도면7c



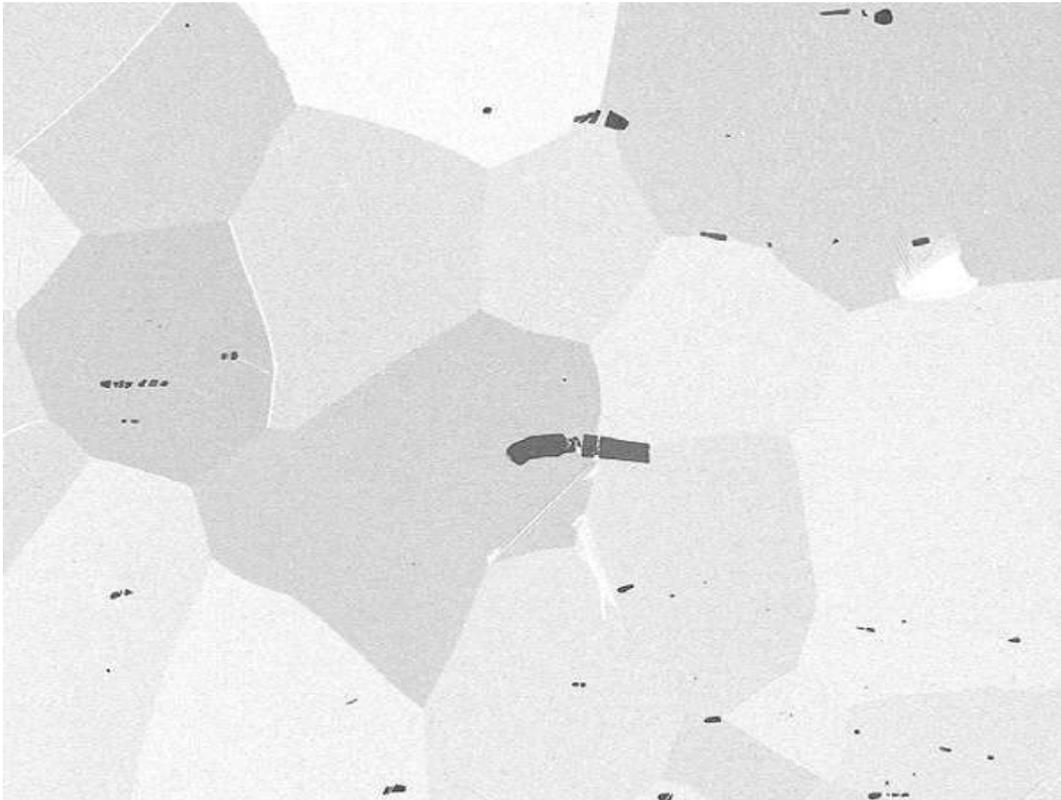
도면7d



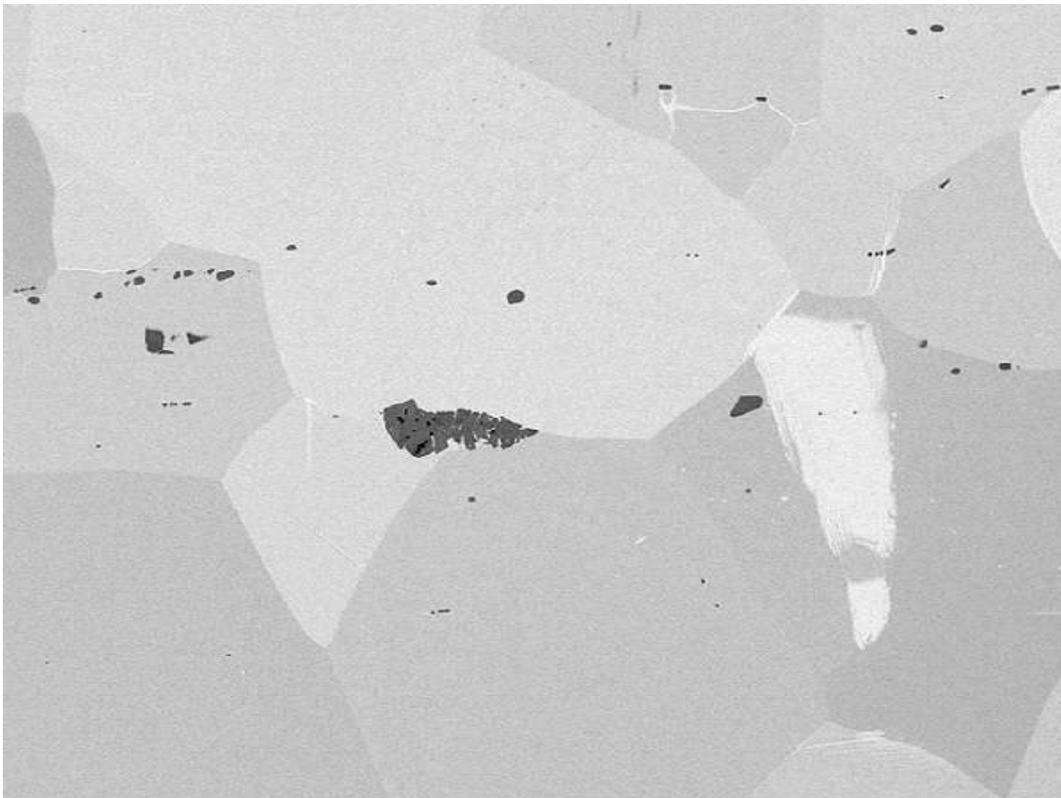
도면8a



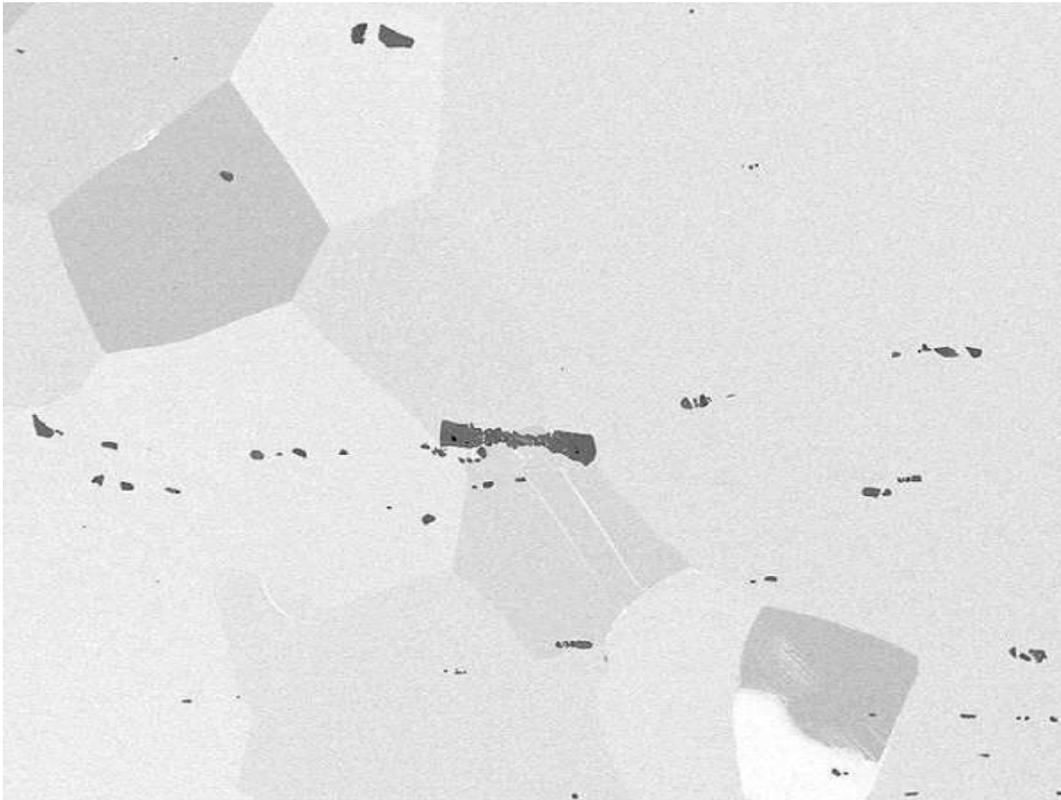
도면8b



도면8c



도면8d



도면8e

