

Ti-50.1at.%Ni합금의 변태거동에 미치는 시효처리의 영향(I)

우흥식[†] · 박성범 · 강봉수 · 김성진^{*}

동국대학교 안전공학과 · ^{*}금오공과대학교 신소재시스템공학부
(2003. 12. 11. 접수 / 2004. 11. 16. 채택)

The Effect of Ageing on the Transformation Behavior of Ti-50.1at.% Ni Alloy(I)

Heung-Sik Woo[†] · Sung-Bum Park · Bong-Su Kang · Sung-Jin Kim^{*}

Department of Safety Engineering, Dongguk University

^{*}Department of Materials Science and Engineering, Kumoh National University

(Received December 11, 2003 / Accepted November 16, 2004)

Abstract : This study investigated the effects of aging on the transformation behavior of Ti-50.1at.% Ni alloy by means of differential scanning calorimetry. It was found that aging in the temperature range of 350°C~550°C induced complex transformation behavior, involving the R-phase and multiple-stage martensitic transformation.

Usually aged Ni-rich NiTi alloys undergo martensitic transformation on cooling from high temperatures in two step : B2 to R and then R to B19' (normal behavior). But under certain ageing conditions, the transformation can also occur in three or more step (unusual multiple step behavior). In the present study we use differential scanning calorimetry(DSC) for a systematic investigation of the evolution of transformation behavior with ageing temperature and time.

Key Words : TiNi, shape memory alloy(SMA), ageing, DSC(Differential scanning calorimetry, B2, B19', R

1. 서 론

형상기억합금(shape memory alloy; SMA)은 소성 가공을 통하여 초기의 형상을 일정한 형태로 변형 시킨 이후에도(현재로서는 최대 10%미만의 변형) 일정조건을 가하면 초기의 형상으로 복원되는 합금을 말한다. 형상기억효과는 고상(solid state)에서의 금속조직이 오스테나이트(austenite: 이하 A 또는 B2상)로부터 마르텐사이트(martensite: 이하 M 또는 B19'상)로, 마르텐사이트에서 오스테나이트로의 변태에 기인되는 것으로 밝혀지고 있으며^{1,2)} 이러한 변태는 온도유기변태(temperature induced transformation)와 응력유기변태(stress induced transformation)로 분류할 수 있다.

현재까지 형상기억합금으로서는 Ni-Ti, Cu-Zn, Ni-Ti-Cu, Cu-Al-Ni 합금 등이 발견되고 있으며, 그

중에서도 Ni-Ti합금이 가공성, 열 안정성, 부식 저항이 뛰어나며 높은 형상기억 특성을 갖는다고 알려져 있다. 한편 상업용 Ni-Ti합금의 성분은 49-51at.%내외의 Ni를 함유하고 있다.

형상기억합금의 응용분야는 커플링(coupling), 조임부(fastener)와 같은 기계부품이나 온도제어장치 그리고 치아 교정틀 등을 비롯한 생체의학재료로도 사용되고 있으며 형상기억합금은 스스로 온도를 감지하여 원형으로 복원되는 복원력을 이용하여 별도의 센서나 구동장치가 필요 없이도 작동이 가능한 actuator의 소재로서 연구 개발이 활발히 진행되고 있다^{3,4)}. 이러한 actuator는 단순한 구조로 인한 여러 가지 장점으로 인하여 우주분야의 시설로도 많이 연구, 개발되고 있다. 특히 안전공학측면에서는 단지 형상기억합금만을 이용하여 화재감지와 동시에 소화수를 분출할 수 있는 스프링클러, 안전도어의 자동개폐 등 온도의 변화와 관련된 향후, 안전 장치의 개발에 이용될 수 있다.

한편, actuator재에 있어서 가장 중요한 것은 실제

[†]To whom correspondence should be addressed.
woohs@dongguk.ac.kr

사용환경에 적합하도록 열처리나 냉간 가공에 의한 SMA의 변태온도의 조절이 필요하고, 오스테나이트와 마르텐사이트 변태온도사이의 온도이력(temperature hysteresis)이 작을수록 경제성 및 실용성이 높으나 형상기억합금에 대한 온도 이력에 관한 연구는 많지 않은 현실이다^{5,6)}. 또한 시효처리된 Ti-Ni 합금은 오스테나이트와 마르텐사이트의 변태 중간에 3방정구조를 가진 R상이 나타나게 되며 이때는 B2 ↔ R ↔ B19'와 같이 2단계 변태가 발생하기도 하며, 특정 시효처리조건에서는 단단계 변태가 발생한다고 보고되고 있으나^{7,8)} 이를 뒷받침할만한 학설이 정립되지 않았으며 이에 대한 실험적인 증명 또한 부족한 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 Ti-50.1at.%Ni 합금에 대하여 시효처리온도 및 시효시간의 변화가 단단계 변태거동에 미치는 영향을 실험적으로 비교, 해석하여 앞으로 actuator의 제작에 필요한 적절한 열처리 조건과 이에 대한 배경 이론을 확립하는데 있다.

2. 실험 방법

2.1. 시험재 및 시효처리조건

본 실험에 사용된 재료는 미국의 Specialty Metals 사로부터 구입한 단결정조직의 Ti-50.1at.% Ni 합금을 불활성 가스분위기 아래에서 용체화처리 하였다.

제조된 시편의 용체화처리는 시편의 산화를 방지하기 위하여 시편을 석영관에 진공봉입한 후, Lindberg/Blue 전기로를 이용하여 1273 K에서 2시간 유지 후, 얼음물 속에서 석영관을 파괴하는 담금질을 실시하였다.

그 후 변태온도를 측정하기 위한 시차열분석기(differential scanning calorimeter; DSC)의 시편을 제작하기 위해서는 직경 4", 두께 0.012"의 diamond cutter가 장착된 Buehler ISOMET-low speed cutter를 이용하여 용체화 처리된 재료를 절단하였다. 절단시의 절단면에 대한 열영향을 최소화하기 위해서 절단부위에 냉각용 윤활유를 공급함과 동시에 45 RPM의 저속도로 절단하여 무게가 약 25mg 정도의 육면체 형상으로 준비하였다. 그 후 절단시에 발생할 수 있는 시편 표면의 손상된 층을 제거하기 위하여 시편표면을 기계적연마하여 약 20mg의 최종 시편으로 가공하였다. 그 후, 이 시편들에 대한 변태 온도에 미치는 시효처리의 영향을 비교, 연구하기 위하여 시효온도를 각각 350°C, 450°C 및 550°C 상

태에서 시효시간을 15분부터 10시간까지 다양하게 한 후, 상온의 물속에서 급냉을 실시하였다. 그 후 시편표면의 산화막을 제거하기 위해서 3HNO₃ + 2H₂O + 1HF의 용액을 이용하여 시편에 대한 산세척을 실시하였다.

2.2. 변태온도의 측정

변태온도의 측정방법에는 일반적으로 시차열분석(DSC)이나 전기저항측정법 등이 있으나 본 실험에서는 DSC방법을 이용하였다. DSC측정으로는 Perkin-Elmer사의 Pyris 1기를 사용하였으며, 시편이 오스테나이트(B2)상태에서 냉각이 시작될 수 있도록 실험초기의 온도를 100°C까지 가열한 후, 냉각 그리고 재가열을 하면서 DSC를 측정하였으며 냉각 시에는 액체질소를 사용하였다. 온도는 Pyris와 연결된 PC내에 설치된 온도조절 프로그램을 이용하여 아래와 같은 가열 및 냉각절차로 실시하였으며 이때의 가열 및 냉각속도는 10°C/min.으로 유지하였다.

- 1) 실온에서 100°C로 가열
- 2) 100°C에서 3분간 유지
- 3) 100°C에서 -100°C로 냉각
- 4) -100°C에서 3분간 유지
- 5) -100°C에서 100°C로 가열
- 6) 100°C에서 상온으로 냉각

가열 및 냉각시의 종료시에 각각 3분간의 일정온도 유지구간은 다음 단계의 온도변환으로 가기 전에 시편이 완전한 평형상태에 이르도록 하기 위한 것이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 시효처리가 상 변태에 미치는 영향

용체화 처리된 시편의 DSC결과는 Fig. 2 및 Fig. 3에서 solutionized로 표기된 것이다. 이는 SMA의 전형적인 1단계 상변태로서 냉각시에는 B2에서 B19'로, 가열시에는 B19'에서 B2로 역변태가 일어나고 있으며, 이러한 변태는 용체화 처리된 시편의 내부에는 석출물이 존재치 않기 때문인 것으로 밝혀지고 있다^{9,10)}.

Fig. 1은 시효온도가 350°C일 때의 DSC결과이다. 이때의 상변태 거동은 시효시간과는 상관없이 2단계 변태가 일어나며 냉각시에는 B2 → R → B19', 가

열시에는 역으로 B19' → R → B2로 변태한다. Fig. 1에서 T_R , T_{M1} , T_R^* , T_{A1} 은 단지 냉각, 가열시의 피크의 순서를 나타낸 것으로서 T_R 은 B2 → R, T_{M1} 은 R → B19', T_R^* 는 B19' → R, T_{A1} 은 R → B2 변태구간에서의 피크온도를 나타낸다. 한편, 시효시간의 증가에 따라서 T_{R1} 의 면적은 증가하고 T_{M1} 의 면적은 감소하나 냉각 및 가열시의 각각의 전체면적은 시효 시간에는 상관없이 거의 일정하다. 이때의 피크면적은 상변태에 필요한 발열 또는 흡열잠열이며, 이의 크기는 엔탈피의 값으로 나타낼 수 있다.

시효시간의 변화에 따른 가열 및 냉각시의 측정된 엔탈피의 변화량은 11.8~14.2J/g으로서 시효온도가 350°C일 경우에는 상변태에 따른 엔탈피의 변화는 시효시간과는 크게 관련이 없음을 알 수 있다. 이때 엔탈피의 변화로부터 구한 B2에서 B19'로의 변태에 대한 Clausius-Clapeyron 관계식¹¹⁾인 $\frac{d\sigma}{dT} = \rho \frac{dH}{\epsilon \cdot T}$ 에서 $\rho = 6.4\text{g/cm}^3$, $\epsilon = 0.058$ ¹²⁾로 하고 위의 엔탈피값을 대입하여 $d\sigma/dT$ 를 구하면 4.7~5.6으로 구해지며, 이 값을 이용하여 응력유기변태거동을 예측할 수 있다. 또한, micro actuator는 B2상에서 R상의로의 변태가 중요시되고 있으므로 R상에서의 변태가 확연히 나타나는 10시간 시효조건이 적합하며, 이 조건에서의 $d\sigma/dT$ 는 2.9로 감소하고 이때의 응력유기변태온도는 가해지는 외부응력에 민감하게 반응한다고 추측할 수 있다. 또한, T_R 피크 면적의 증가형태를 고려할 때, 시효시간이 1.5시간을 초과할 때부터의 석출물은 기지에 대해 상당한 점착력을 가지면서 기지내에 응력장을 형성하고 있다고 추정된다. 따라서 시효온도가 350°C일 때는 시효시간을 1.5시간 이상으로 유지하여야 시효의 효과가 나타난다고 판단된다.

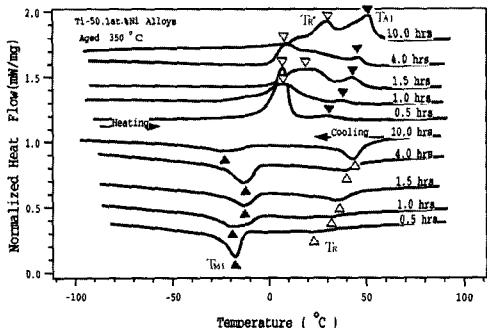


Fig. 1. DSC Results of Ti-50.1at.% Ni Alloys in ageing for 350°C

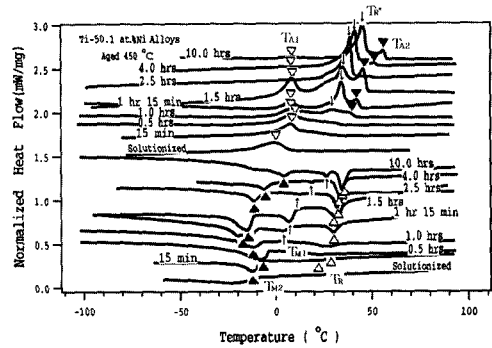


Fig. 2. DSC Results of Ti-50.1at.% Ni Alloys in ageing for 450°C

Fig. 2는 시효온도가 450°C일 때의 결과이다. 그림에서 보듯이 냉각 시에는 시효시간에 따라 2단계 변태, 3단계 변태가 나타나고 있다. 이러한 결과는 Allafi⁷⁾나 Bataillard 등⁸⁾에 의해서도 보고되고 있다.

그러나 가열 시에도 역시 2단계, 3단계 변태가 나타나고 있는데, 가열 시의 3단계 변태과정은 아직까지 보고된 바가 없다. 냉각시의 3단계 변태는 석출물에 근접한 기지가 R상으로 변태하고, 그 후 변태에 필요한 변형에너지가 적게 소요되는 R상에서 M_1 으로의 변태, 마지막으로 기지내에 석출물에 의한 응력장이 형성되지 않은 석출물 사이의 영역이 B2에서 M_2 로 변태 한다고 가정한다. 여기서 M_1 과 M_2 는 똑같은 B19'상이나 생성순서에 따라 단지 1,2의 첨자를 부여하였다. 이를 다시 정리하면 B2 → R+B2 → (R+ M_1)+B2 → (B2+ M_2)+ M_1 → M_1 + M_2 로 변태한다고 할 수 있으며, 이는 다른 연구자들의 결과와도^{8,13)} 일치한다. 가열시의 변태는 B19' → R → B2의 2단계로 변태한다고 하는 것이 지금까지의 연구결과이지만, 본 연구에서는 3단계의 변태가 일어났으며 이는 M_1 + M_2 → (M_2 +B2)+ M_1 → B2+(M_1 +R) → B2+(R+B2) → B2의 단계로 변태가 일어난다고 가정할 수 있다. 이렇게 추정하는 이유로서는 우선적으로 기지내의 응력장의 분포, 석출물에 의한 Ni 농도의 불균일성, 각각의 상변태에 대한 구동력의 차이를 고려해야 할 것이다. 한편 그림에서 보듯이 시효온도를 450°C로 일 경우에는 시효시간이 1시간 이상이 될 때에 R상이 존재하며 T_R 과 T_{M1} 혹은 T_{M2} 사이의 간격이 350°C에서 시효처리 한 것보다는 좁게 나타난다. 이는 석출물이 기지에 대해서 점성을 가지나 석출물에 의한 응력의 영향을 받는 구역은 350°C의 경우보다 작다고 생각된다. 이로 미루어 450°C의 시

효온도는 시효의 효과 즉, 재료의 강도 증대에 기여할 수 있다고 추측할 수 있다. 한편 1.5시간을 시효한 경우의 B2에서 B19'변태의 다른 $d\sigma/dT$ 는 5.7로서, 이의 값은 350°C에서 시효한 것보다 크게 나타나고 있다. 이의 원인으로서 시효온도가 높을수록 시편이 더 큰 에너지를 흡수함으로써 변태시에 더 많은 에너지 즉 엔탈피를 방출하는 것이라고 생각할 수 있다.

Fig. 3은 시효온도를 550°C로 하였을 때의 DSC 결과이다. 그림에서 보듯이 시효시간이 1.5시간 이하일 경우에는 450°C에서의 시효처리의 결과와 같이 3단계 변태가 일어나지만 시효시간이 4시간 이상일 경우에는 냉각이나 가열시에 모두 2단계의 변태를 보여주고 있다. 이로 미루어 시효시간이 1.5시간 이하 일 경우에는 석출물이 기지에 대해 점성을 갖는다고 생각할 수 있다. 그러나 그 이상 시효시간이 길어지면 석출물은 성장을 함과 동시에 기지에 대해 비점성을 갖는다고 할 수 있겠다. 그러나 시효시간과는 관련없이 T_R , T_{M1} 및 T_{M2} 그리고 T_{A1} , T_R^* , T_{A2} 는 서로 경계가 불분명하게 중첩되고 있다. 이는 석출물이 기지에 대하여 응력장을 크게 형성하고 있지 않음을 나타낸다. 그리고 석출물이 기지에 대해 450°C에서 시효처리한 시편보다 점성이 약함을 추정할 수 있으며, 시효시간이 증가함에 따라 점성은 더욱 약화됨을 추측할 수 있다. 따라서 550°C의 시효온도는 석출물에 의한 재료의 강도 증대에 영향을 주지 않는다고 생각할 수 있다. 그리고 시효시간이 1.5시간일 때의 B2에서 B19'로의 변태에 따른 $d\sigma/dT$ 는 7.1로서 시효온도가 증가함에 따라서 응력유기변태에 대한 Clausius-Clapeyron의 기울기는 증가한다고 예측할 수 있다.

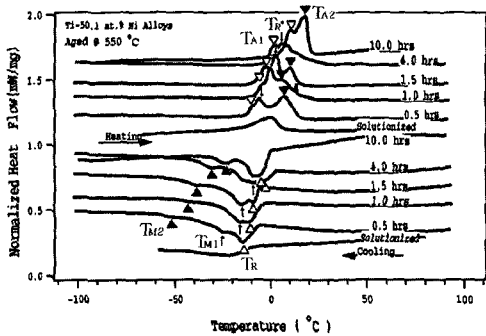


Fig. 3. DSC Results of Ti-50.1at.% Ni Alloys in ageing for 550°C

3.2. 시효시간에 따른 변태온도의 변화에 대한 고찰

단지 용체화처리된 상태는 마르텐사이트(B19')로의 변태가 시작하는 온도(M_s)는 측정할 수 있었다. 그러나 마르텐사이트로의 변태가 완료되는 온도(M_f)는 본 실험의 온도구간(-100°C~+100°C)에서는 측정할 수 없었으나 시효처리된 상태는 어느조건에서든 M_f 의 온도를 측정할 수 있었으므로, 형상기억합금의 실제 이용에는 시효처리가 매우 중요하다고 판단된다.

Fig. 4는 350°C에서 시효처리한 결과에 대한 피크 온도를 시효시간에 따라 구성한 것이다. 그림에서 보듯이 첫번째 피크인 T_R 은 기지인 B2에서 R상이 나타나는 것으로서 시효시간이 1.5시간 이상일 때는 일정한 변태온도를 유지하고 있다. 이를 바탕으로 시효시간이 1.5시간 이상이 되면 석출물인 Ti_3Ni_4 가 뚜렷하게 발생하나 석출물의 성장은 거의 없음을 예상할 수 있다. Sitepu¹⁴⁾ 등은 석출물의 발생은 B19'로의 변태를 방해한다고 하였으며, 이의 이유로서는 B19'으로의 변태변형률은 8~10%이나 R상으로의 변태변형률은 0.8%이고 또한 석출물 주변의 점성응력장에 의해 전체적인 변형에너지가 작게 되어서 1차적으로는 B2에서 R상으로 변태한다 하였다. T_{M1} 은 R상에서 B19'로 변태하는 것으로서 시효시간이 1시간 이하에서는 용체화처리 시편의 변태온도와 같으나 1.5시간 이상이 되면 용체화처리된 시편보다 변태온도가 커지게 된다. 이는 석출물의 발생에 따라서 기지내의 Ni농도가 감소하여 변태온도가 증가한 것으로 추정되며 일반적으로 0.1at.% Ni함량의 감소는 변태온도를 10°C 증가시킨다고 알려져 있다¹⁵⁾.

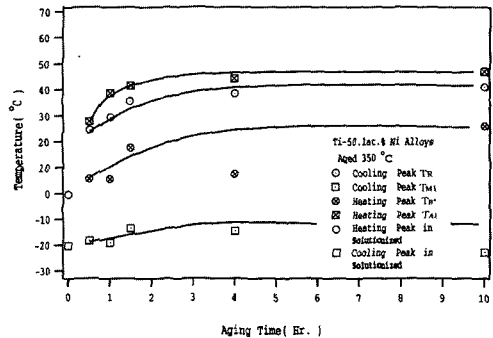


Fig. 4. Comparison of DSC cooling and heating peak temperatures on the various ageing times for aged 350°C

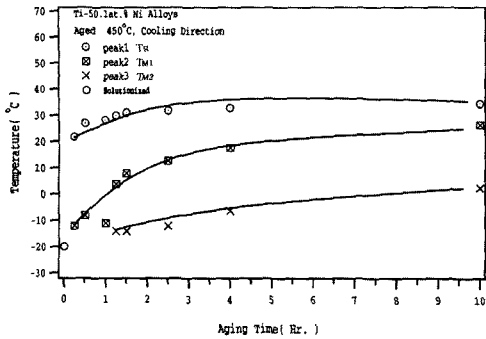


Fig. 5. Comparison of DSC cooling peak temperatures on the various ageing times for aged 450°C

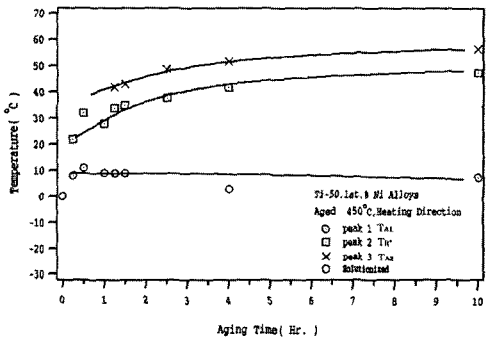


Fig. 6. Comparison of DSC heating peak temperatures on the various ageing times for aged 450°C

Figs. 5, 6은 450°C에서 시효처리한 결과에 대한 피크 온도를 시효시간에 따라 구성한 것이다. Fig. 5는 냉각시의 변태온도의 시효시간 의존성을 나타낸 것으로 T_R 은 기지내에 발생한 석출물 주변의 응력장에 의해 이 부분이 우선적으로 B2에서 R상으로 변태하는 구간이며, T_{M1} 은 R상이 $M_1(B19')$ 으로 변태, T_{M2} 는 석출물에 의해 응력장이 존재치 않는 구역의 B2가 $M_2(B19')$ 로 변태하는 구간이라고 추정할 수 있다.

시효시간이 1.0시간 이하일 때는 2단계 변태, 즉 B2 → R → B19' 형태로 발생하며 이는 석출물의 크기가 미세하며 균일하게 발생하여 석출물 주변과 그 외의 구역의 Ni농도의 차가 크지 않는 것에 기인된다고 생각되며, 이의 변태형태는 350°C시효처리 결과와 동일하다고 할 수 있다. 시효시간이 1.25시간을 초과할 때는 3단계 변태가 일어나며 T_R , T_{M1} 및 T_{M2} 의 온도는 시효시간의 증가에 따라 역시 증가하나 특히, T_{M1} 변태의 시효시간 의존성이 두드러지게 나타나고 있다.

이는 시효시간이 증가함에 따라 석출물의 크기가

증가하여 석출물 주변의 Ni농도가 저하되어 R상에서 $M_1(B19')$ 으로의 변태 온도 즉 T_{M1} 이 가파르게 증가하며 석출물 사이의 간격이 넓어서 그 구역은 상대적으로 석출물 주변보다 Ni농도가 높으므로 이 구역의 B2가 $M_2(B19')$ 로 변태하는 온도가 가장 낮은 것으로 고찰된다. Fig. 6은 가열시의 변태온도의 시효시간의 의존성을 나타낸 것으로서 이는 냉각시의 온도의존성과 비슷하게 나타나고 있다.

Figs. 7, 8은 550°C에서 시효처리한 결과에 대한 피크 온도를 시효시간에 따라 구성한 것이다. Fig. 7에서 보듯이 T_R 은 시효시간과는 상관없이 T_{M2} 는 시효시간의 증가에 따라 역시 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편 Fig. 8에서는 다른 시효처리 온도에서의 경우와는 달리 각 피크점사이의 간격이 매우 좁게 나타났으며 이는 각상에서의 변태가 중첩되고 있는 것으로서 전 절에서의 설명과 같이 석출물이 점차로 점성을 잃으면서 기지내에 작용하는 응력 즉 점성력이 감소하기 때문인 것에 기인한다고 할 수 있겠다.

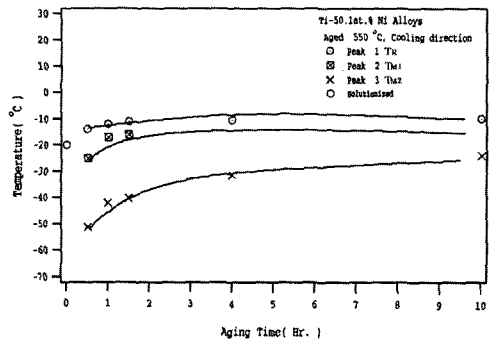


Fig. 7. Comparison of DSC cooling peak temperatures on the various ageing times for aged 550°C

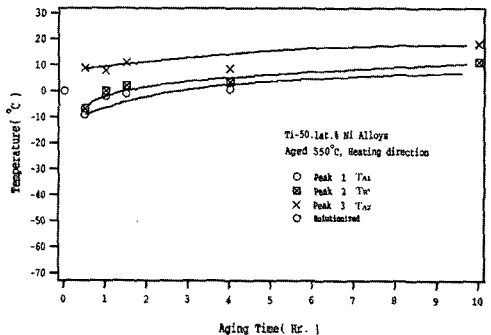


Fig. 8. Comparison of DSC cooling peak temperatures on the various ageing times for aged 550°C

이상과 같이 시효처리 온도나 시효시간은 Ti-50.1 at.%Ni합금의 변태 거동에 매우 큰 영향을 주며 그룹에서 제시되지는 않았지만 용체화처리 시편인 경우의 M_f (마르텐사이트 변태종료 온도)는 본 실험조건에서는 밝혀낼 수 없었으나 모든 시효처리 시편의 M_f 는 실험온도구간에서 나타났으며 앞으로 Ni 조성의 변화에 따른 석출물의 형성과 기지내의 점성력 등의 특성을 고려한 시효처리 효과를 규명하면 용도에 따라서 M_f 의 온도를 고온까지 올릴 수 있다고 사료된다. 한편, B2 \rightarrow B19' 그리고 B19' \rightarrow B2 변태특성을 이용한 actuator 경우는 550°C 시효처리 조건이 온도 이력이 가장 작게 나타났으므로 가장 유리하며, 커플링의 경우에는 350°C에서의 시효처리, micro actuator는 450°C의 시효처리가 유리하다 할 수 있다.

4. 결론

이상과 같이 Ti-50.1at.%Ni 합금에 대하여 시효처리 온도 및 시효시간의 변화가 열탄성변태거동에 미치는 영향을 연구한 결과는 아래와 같다.

- 1) 시효처리는 Ti-50.1at.%Ni합금의 변태거동에 큰 영향을 준다.
- 2) 350°C에서 시효처리할 경우에는 2단계 변태인 B2 \rightarrow R \rightarrow B19'로의 변태가 일어난다. 450°C 시효처리에서는 3단계 변태가 일어나며, 냉각시에는 B2 \rightarrow R+B2 \rightarrow (R+ M_1)+B2 \rightarrow (B2+ M_2)+ M_1 \rightarrow M_1 + M_2 가 열시에도 역시 3단계 변태인 M_1 + M_2 \rightarrow (M_2 +B2)+ M_1 \rightarrow B2+(M_1 +R) \rightarrow B2+(R+B2) \rightarrow B2가 일어나는 것으로 추정된다. 또한 550°C에서는 시효시간이 짧은 경우에는 450°C와 같은 3단계, 시효시간이 증가함에 따라서는 350°C에서의 변태거동과 같은 형상을 나타낸다.
- 3) 시효온도가 증가함에 따라서 응력유기변태에 대한 Clausius-Clapeyron의 기울기는 증가한다고 예측할 수 있다.
- 4) 시효처리가 적용되면, 석출물의 크기와 간격의 변화에 기인된 점성력 변화에 따른 기지내의 응력장 변화와 Ni농도의 변화가 발생하여 변태거동에 영향을 주는 것으로 사료된다.

감사의 글 : 이 연구는 2002학년도 동국대학교 연구년 지원에 의하여 이루어졌음.

참고문헌

- 1) K. Otsuka, and C. Wayman, "Shape Memory Materials", Cambridge University Press, pp. 27~45, 1988.
- 2) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, and Y. Suzuki, "Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6at.%Ni alloy", J. phys., Vol. 43, pp. 255, 1982.
- 3) K. Otsuka, and K. Shimizu, I. Cornelis, and C. M. Wayman, "Shape recovery temperature range in Cu-Al-Ni and Cu-Zn martensitic alloys", Scripta Metall., Vol. 6, Issue 5, pp. 377~381, May 1972.
- 4) H. Sehitoglu, A. Wagoner Johnson, R. Hamilton, H. Woo, H. J. Maier, Y. I. Chumlyakov, "Detwinning and Hysteresis in NiTi Alloys", Nato International Workshop Metz, pp. 23~26, 2002.
- 5) G. B. Stachowiak, and P. G. McCormick, "Shape memory behaviour associated with the R and martensitic transformations in a NiTi alloy", Acta Metall., Vol. 36, pp. 291~297, 1988.
- 6) J. Khalil Allafi, X. Ren, and G. Eggeler, "The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys", Acta Mater. Vol. 50, pp. 793~803, 2002.
- 7) J. Khalil Allafi, A. Dlouhy, G. Eggeler, "Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations", Acta Mater. Vol. 50, pp. 4255~4274, 2002.
- 8) L. Bataillard, J. E. Bidaux, R. Gotthardt, "Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using in-situ transformation electron microscopy observations", Phil. Mag. A Vol. 78, pp. 327~344, 1998.
- 9) Yinong Liu, Hong Yang, and Arne Voigt, "Thermal analysis of the effect of aging on the transformation behaviour of Ti-50.9at.% Ni", Materials Science and Engineering A, Vol. 360, pp. 350~355, 2003.
- 10) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, and Y. Suzuki, "Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6at.%Ni alloy", Scripta Metall., Vol. 15, pp. 287~295, 1982.
- 11) P. Wollants, M. De Bonet, and J. R. Roos, Metallkd., "On the stress-dependence of the latent heat

- of transformation as related to the efficiency of a work performing cycle of a memory engine”, *Scripta Metall.*, Vol. 14, pp. 1217~1223, 1980.
- 12) E. Hornbogen, V. Mertinger, and D. Wurzel, “Microstructure and tensile properties of two binary NiTi-alloys”, *Scripta Metall.*, Vol. 44, pp. 171~178, 2001.
- 13) Y. Liu, and D. Favier, “Stability of ageing-induced multiple-stage transformation behavior in a Ti-50.15%Ni alloy”, *J. Phys. IV*, Vol. 11, pp. 113~118, 2001.
- 14) H. Sitepu, W. Schmahl, J. Khalil Allafi, G. Eggeler, A. Dlouhy, D. M. Tobbens, and M. Tovar, “Neutron diffraction phase analysis during thermal cycling of a Ni-rich NiTi shape memory alloy using the Rietveld method”, *Scripta Mater.*, Vol. 46 pp. 543~548, 2002.
- 15) T. Saburi, S. Nenno, and T. Fukuda, J. Kainuma, and T. Honma, “Further electron microscopy studies of the Ti11 Ni14 phase in an aged Ti-52at%Ni shape memory alloy”, *Scripta Metall.*, Vol. 20, pp. 899~908, 1986.