

Ti-50.85atNi 합금의 변태거동 및 형상기억특성 미치는 시효처리의 영향

김재일^{*†} · 성장현^{*} · 김영희^{*} · 이준희^{*} · 宮崎修一^{**}

^{*}동아대학교 신소재공학과

^{**}일본 筑波대학 물질공학계

Effect of Isochronic Aging on Transformation Behavior in Ti-50.85at%Ni Alloy

J. I. Kim^{*†}, J. H. Sung^{*}, Y. H. Kim^{*}, J. H. Lee, S. Miyazaki^{**}

^{*}Materials and Science Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

^{**}Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

Abstract Effect of isochronic aging on transformation behavior of Ti-50.85at%Ni alloy were investigated by differential scanning calorimeter (DSC). The martensitic transformation temperature increases with increasing annealing temperature until reaching a maximum, and then decreases with further increasing annealing temperature. This can be rationalized by interaction between the distribution of Ti_3Ni_4 precipitates and Ni content in the matrix. The R-phase transformation temperature increases with increasing annealing temperature until reaching a maximum, and then decreases with a further increase of annealing temperature. This is attributed to the change of Ni content in the matrix caused by precipitation of Ti_3Ni_4 . The occurrence of the multiple-stage martensitic and R-phase transformation is attributed to precipitation-induced inhomogeneity of the matrix, both in terms of composition and of internal stress fields.

(Received March 16, 2009; Accepted March 23, 2009)

Key Words : Aging, Shape memory alloys, Martensite, R phase, Ti_3Ni_4 precipitate

1. 서 론

Ti-Ni 합금은 우수한 형상기억 특성뿐만 아니라 내식성, 생체적합성, 가공성 등이 뛰어나 공업분야 및 생체분야에서 폭 넓게 응용되고 있다. 이러한 Ti-Ni 합금의 형상기억 특성에 미치는 인자로서는 냉간가공 후 중간온도에서의 어닐링처리[1-4], 용체화 처리 후 시효처리[1, 2, 5-7], 제 3원소(Fe, Cu, Al 등) 첨가[8-10] 등을 들 수 있다. 이 중 시효 처리는 전처리 과정에서 시료의 형상의 변화 없이 사용할 수 있고 시효 석출물에 의해 안정한 형상기억효과를 얻을 수 있는 방법이다.

일반적으로 49-51at%Ni의 조성 범위의 합금의 용체화 처리재에서는 고온상인 B2상에서 저온상인 B19'상으로의 일단계 마르텐사이트 변태가 나타난다(B2 \leftrightarrow B19'). 그러나 냉간가공, 열싸이클 및 시효처리를 행하면 앞의 두 상 사이에서 R상이 출현하여

2단계 변태가 나타난다(B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'). 최근의 연구에 의하면 Ni 과잉 Ti-Ni 합금의 시효재에서는 다단계 마르텐사이트 변태[11-21] 및 2단계 R상 변태[22-23]가 보고되고 있다. 이러한 현상은 많은 연구자에 의해 연구 되어서 많은 가설이 제안되어 있지만 아직까지 충분한 설득력을 갖는 메커니즘은 밝혀지지 않았다.

Ni 과잉 Ti-Ni 합금의 시효 처리시 생성되는 석출물에는 평형상인 $TiNi_3$ 석출물[24]과 준안정상인 Ti_2Ni_3 [25-26]과 Ti_3Ni_4 [27-29] 석출물이 있다. 이 중 $TiNi_3$ 와 Ti_2Ni_3 등은 기계적 성질에 큰 영향을 미치지 않는다고 알려져 있다. 그러나 Ti_3Ni_4 는 형상기억특성에 큰 영향을 미치고, 특히 미세하고 치밀하게 형성된 Ti_3Ni_4 석출물은 형상기억특성을 대폭 향상시킨다고 보고되어 있다[1, 2, 5-7]. 이와 같이 여러 가지 시효 조건에서의 TiNi 합금의 변태거동 및 형상기억특성에 관한 연구는 많이 보고 되어 지고 있다.

[†]E-mail : kimchi@dau.ac.kr

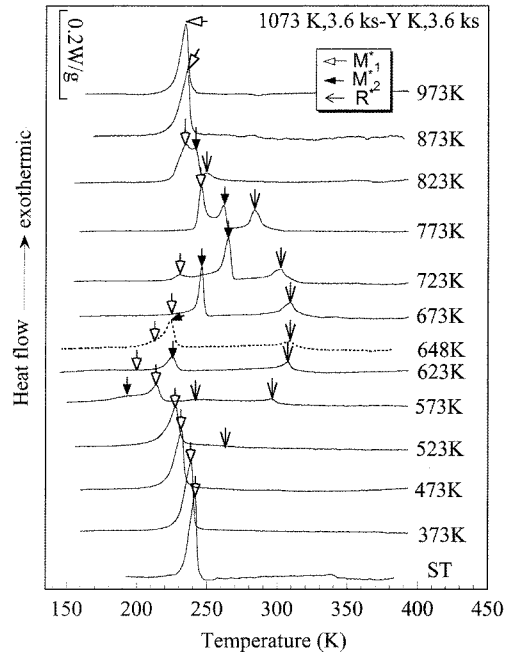
하지만 Ni과잉 Ti-Ni 합금의 변태 거동에 미치는 등시(Isochronic) 시효의 영향은 체계적으로 보고되지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 Ti-50.9at%Ni을 용체화 처리 후 각 온도에서 한 시간 시효 처리하여 시효 온도가 각각의 변태온도 및 다단계 마르텐사이트 변태에 미치는 영향을 체계적으로 조사하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험장치 및 방법

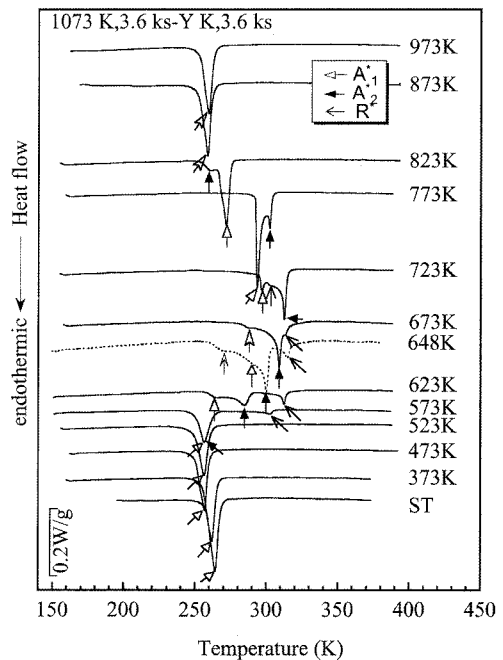
Ti-50.85at%Ni 합금은 고주파 진공유도에서 용해하였으며 용해된 Ingot는 열간 단조 및 열간 압출한 후 냉간 인발과 중간온도에서 어닐링을 반복하면서 직경 1 mm의 선재로 만들었다. 최종적으로 제작한 선재의 냉간 가공율은 30%이었다. 주사시차열분석용 시편은 선재를 4 mm의 길이로 절단한 후 표면의 산화피막을 제거하기 위해서 사포로 폴리싱을 하였으며, 모든 시료는 1073 K에서 3.6 ks 동안 용체화 처리 후 급냉을 하였고, 이 용체화 처리재는 다시 373 K~973 K의 온도에서 3.6 ks의 시효처리를 한 후 급냉하였다. 또한 시효처리가 끝난 시료는 산화피막 제거를 위하여 사포로 가볍게 폴리싱한 후 표면의 잔류응력을 제거하기 위하여 전해연마 하였다. 변태 거동은 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 He분위 기에서 10C°/min의 냉각/가열 속도로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 각 온도에서 시효 처리한 시료의 변태 거동을 조사하기 위해서 DSC측정에서 얻어진 곡선들을 나타내었다. (a)와 (b)는 각각 냉각 및 가열시 측정 한 곡선들이다. 용체화 처리재(ST) 및 373 K~473 K의 온도에서의 시효재는 냉각 및 가열에서 B2 → M의 일단계 변태를 나타낸다. 523 K의 시효재에서는 냉각 및 가열시 2단계 변태를 나타내고 있다. 고온측 변태 피크는 Fig. 2의 부분 싸이클 시험 결과에서와 같이 B2 → R 변태에 기인한 것이고 저온측 변태 피크는 R ↔ M 변태에 기인한 것이다. 573 K의 시효재에서는 변태 과정이 더욱 복잡해져 냉각시 4단계 변태를 보이지만 가열시에는 2단계 변태를 보이고 있다. 냉각 곡선에서 고온측 2개의

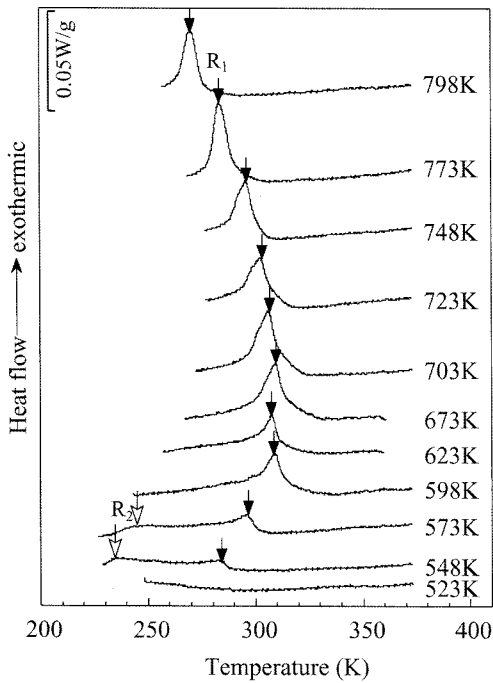


(a)

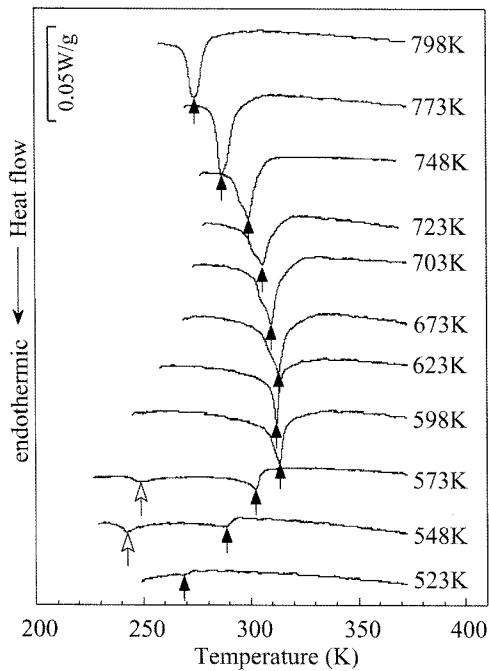


(b)

Fig. 1. Transformation behavior of Ti-50.85at%Ni after aging at various temperatures for 3.6 ks: (a) forward transformations on cooling; (b) reverse transformations on heating.



(a)



(b)

Fig. 2. R-phase transformation behavior of Ti-50.85at%Ni after aging at various temperatures for 3.6ks: (a) forward transformations on cooling; (b) reverse transformations on heating.

피크는 2단계 B2 → R 변태에 기인한 것이고 저온측 2개의 피크는 다단계 R → M 변태에 기인한 것이다. 가열시 저온측 피크는 일단계 M → R 변태이고 고온측 피크는 R → B2의 변태에 기인한 것이다. 이는 Fig. 2의 부분 사이클 실험 결과로 알 수 있다. 시효 온도가 상승함에 따라 B2 ↔ R 변태는 일단계 변태로 바뀌고 R ↔ M 변태는 다단계를 보이고 있다. 873K의 시효재에서는 냉각 및 가열시에서 B2 ↔ M의 일단계 변태를 나타낸다. 648 K의 시효재의 냉각 곡선에는 고온측에서 일단계 B2 → R 변태를 보이고 저온측에서 2단계 R → M 변태를 보이고 있지만 가열 곡선에서는 4개의 변태 피크가 관찰이 된다. 이것에 대해서는 Fig. 3에서 자세히 기술될 것이다. 냉각 곡선에서의 시효 온도 변화에 따른 두 개의 R → M(B2 → M) 변태의 발열량의 변화를 살펴 보면 주변태 피크인 M*₁(하얀색 화살표로 표시)는 용체화처리재(ST)로부터 시효처리온도가 증가함에 따라 감소하여서 623 K의 시효재에서 최소값을 보인 후 증가하였다. 한편 두 번째 변태 피크인 M*₂(검은색 화살표로 표시)은 573 K의 시효재에서 출현하여 발열량은 시효온도의 증가에 따라 증가하여 673 K에서 최대값을 보인 후 감소하여 873 K의 시효재에서 M*₂ 변태는 소멸하였다. 이와 같은 M*₁와 M*₂의 피크 구분과 냉각/가열시 변태 피크의 대응은 Fig. 2와 Fig. 3에서와 같이 부분 사이클의 결과에서 얻어진 결과이다.

일반적으로 변태온도 히스테리시스 B2 ↔ M (R ↔ M) 변태(> 25 K)가 B2 ↔ R의 변태(3-5 K)보다 크다. 또한 B2 ↔ M(R ↔ M) 변태의 히스테리시스는 석출물의 분포 상태 및 조성에 따라 달라진다. Fig. 1의 573 K의 시효재 냉각곡선에서의 2단계 B2 → R 상 변태 및 2단계 R → M 변태를 보였지만 가열 곡선에서는 일단계 R → B2 변태 및 일단계 M → R 변태를 보이고 있다. 이는 각 변태의 변태 온도 히스테리시스가 차이가 나기 때문이다. Fig. 2에서는 B2 → R의 역변태 온도를 결정하기 위해서 부분 사이클 시험을 한 결과이다. 부분 사이클 시험은 냉각시 R → M 변태가 시작되는 온도보다 조금 높은 온도까지 냉각하여 바로 가열하여 냉각 및 가열 곡선을 얻은 결과이다. (a)는 냉각시 곡선이고 (b)는 가열시 곡선을 나타내고 있다. Fig. 2(a)에서와 같이 B2 → R

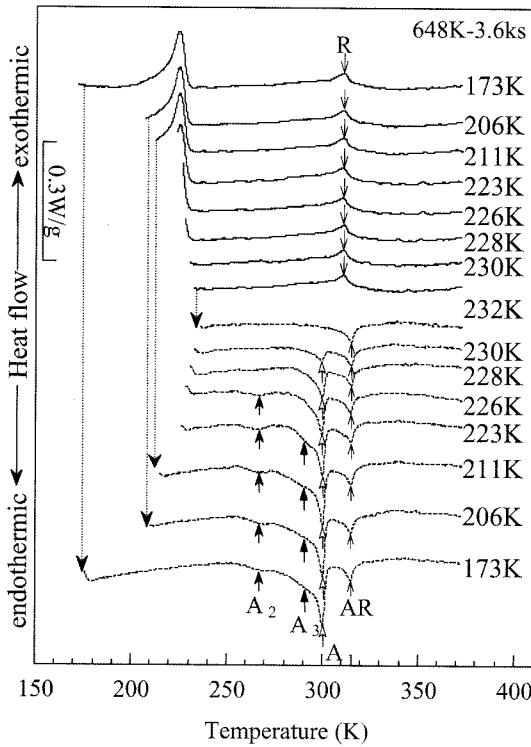


Fig. 3. Transformation behavior of Ti-50.85at%Ni after aging at 648K for 3.6ks by partial cycles.

변태는 523 K의 시효재에서는 보이고 있지 않지만 548 K의 시효재에서 2단계 B2 → R 변태로 출현하여 573 K에서도 2단계로 나타나고 598 K의 시효재에서는 일단계로 바뀌고 있다. 하지만 가열 곡선에서는 523 K의 시효재에서도 B2 → R 변태가 나타나고 있다. 이러한 2단계 B2 → R 변태의 원인은 미세한 석출물 생성에 기인한 석출물 주위의 조성의 불균일과 응력장에 기인한 것이라고 보고되고 있다[22]. B2 → R 변태 온도는 시효온도의 증가에 따라 증가하여 673 K의 시효재에서 최대값을 보인 후 감소하였다.

Fig. 3은 648 K의 시효재의 부분 사이클 시험을 한 결과이다. Fig. 1에서와 같이 냉각시에는 3단계 변태를 보이고 있지만 가열시에는 4단계 변태를 나타내고 있다. 이와 같은 변태 거동을 분석하기 위하여 여러 온도에서 부분 사이클 시험을 하였다. 냉각 및 가열 곡선은 각각 실선 및 점선으로 나타내었다. 그림에서와 같이 고온에서 232 K까지 냉각하면 309 K에서 변태가 나타나고 가열시에는 313 K에서 그에 상응하는 역변태가 나타난다. 이와 같이 변태

온도 히스테리스가 약 4 K인 것으로부터 이들 피크가 B2 ↔ R 변태임을 알 수 있다. 냉각 온도가 230 K까지 냉각하면 냉각 곡선에는 R상 변태 피크 외에 230 K 부근에서 미소한 발열 피크를 관찰할 수 있고 이를 가열하면 R상 변태 이외에 299 K 부근에서 역변태 피크가 관찰된다. 이는 냉각시 230 K 부근의 변태피크에 상응하는 역변태 피크(A₁)임을 알 수 있다. 이들 변태 온도 히스테리스는 약 70 K임을 감안할 때는 이 변태 피크는 R → M 변태에 기인한 것이다. 226K까지 냉각하면 냉각시 R → M 변태 피크는 더욱 커지고 가열 곡선에서 A₁ 피크가 커짐과 동시에 저온 측에 또 하나의 변태 피크(A₂)가 출현한다. 이는 냉각시 첫 번째 R → M 변태피크 내에는 또 하나의 R → M 변태가 있다는 것을 증명하고 있다. 즉 두 개의 변태가 중첩되어 나타나고 있다. 이러한 실험적 사실로부터 냉각시 두 번째 R → M 변태 시작 온도는 226 K 부근임을 알 수 있다. 냉각 온도가 223 K에 이르게 되면 가열 시 저온 측에 또 하나의 역변태 피크(A₃)가 관찰된다. 이는 세 번째 R → M 변태 시작 온도는 223 K 부근임을 알려준다. 211 K까지 냉각하여 가열하면 A₁ 피크의 크기는 더 이상 증가하지 않는다. 이는 냉각시 첫 번째 R → M 변태의 종료온도가 211 K임을 증명한다. 이렇게 해서 냉각 곡선에서 중첩된 세 개의 R → M 변태의 변태온도를 결정할 수 있었다.

이와 같이 부분 사이클 시험 결과를 바탕으로 각각의 변태 온도를 시효시간에 대해서 plot하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서와 같이 B2 → R 변태온도와 R → M 변태의 시효시간 의존성은 상반된 결과를 보여 주고 있다. 이는 각각의 변태 온도에 미치는 인자가 틀리기 때문이다. 먼저 R → M 변태온도는 시효 온도가 증가함에 따라 감소하여 623 K의 시효재에서 최소값을 보인 후 증가하여 773 K의 시효재에서 최대치를 나타낸 후 감소하여 823 K의 시효재부터는 거의 일정한 값을 보이고 있다. 두 번째 R → M 변태 온도는 573 K의 시효재에서 출현하여 시효 온도 증가에 따라 증가하여 773 K의 시효재에서 최대값을 보인 후 감소하여 873 K의 시효 온도에서 두 번째 R → M 변태는 소멸한다. 일반적으로 R ↔ M(B2 ↔ M) 변태 온도에 영향을 미치는 인자로서는 1) 석출물의 크기 효과와

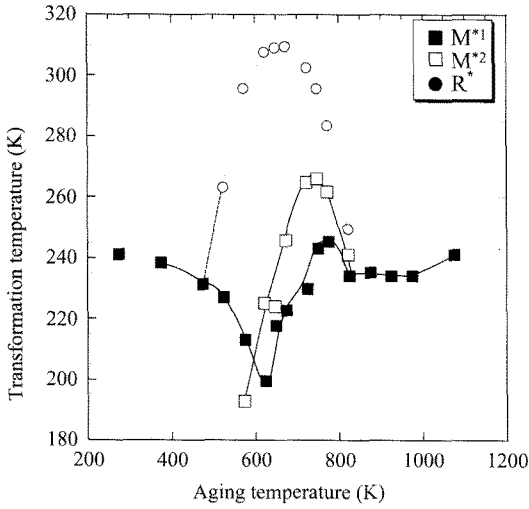


Fig. 4. Effect of aging temperature on B2 \leftrightarrow R phase and R \leftrightarrow M transformation temperature.

2) 석출물의 생성 및 시효온도 변화로 인한 기지의 Ni 농도 변화이다. 전자는 저온영역(< 623 K)에서 시효 처리시 미세한 Ti_3Ni_4 석출물을 생성하여 미세한 석출물이 R \rightarrow M 변태를 억제하여 변태 온도는 감소한다. 고온영역에서의 시효처리는 Ti_3Ni_4 석출물을 조대화시켜 석출물 미세화에 의한 변태 온도 감소 효과가 적어지게 된다. 후자는 Ni 과잉의 Ti_3Ni_4 석출물의 생성으로 기지의 Ni 농도가 감소할수록 R \rightarrow M(B2 \leftrightarrow M) 변태 온도는 증가한다. 그리고 기지의 Ni의 고용도는 열처리 온도의 증가에 따라 증가하게 된다[30]. 373 K~623 K의 시효온도 영역에서는 미세한 Ti_3Ni_4 석출물이 생성되어 기지의 Ni 농도를 감소시켜 변태온도를 증가시켜야 하지만 석출물 미세화로 인한 변태온도 감소 효과가 더 지배적이기 작용하기 때문에 R \rightarrow M(B2 \leftrightarrow M) 변태 온도는 감소한다. 반면에 623 K~750 K의 시효온도 영역에서는 Ti_3Ni_4 석출물의 생성이 조대화하게 일어나므로 변태온도의 감소 효과가 소멸하게 되어 Ni 과잉 석출물에 의한 기지의 Ni 농도의 감소가 지배적으로 일어나므로 R \rightarrow M(B2 \leftrightarrow M) 변태 온도는 증가한다. 하지만 750 K 이상의 시효 온도에서는 시효온도가 증가함에 따라 기지의 Ni 고용도가 증가하여 R \rightarrow M(B2 \leftrightarrow M) 변태 온도는 감소한다. 873 K 이상의 온도에서는 더 이상 Ti_3Ni_4 석출물의 생성이 일어나지 않고 TiNi 단상 영역의 과포화 고용체 영

역에 들어가기 때문에 R \rightarrow M(B2 \leftrightarrow M) 변태온도의 변화는 더 이상 일어나지 않는다. 한편 B2 \rightarrow R 변태 온도의 시효온도 의존성은 R \rightarrow M(B2 \leftrightarrow M) 변태온도의 변화와 전혀 다른 경향을 보여 주고 있다. B2 \rightarrow R 변태온도는 시효 온도의 증가와 함께 증가하여 673 K의 시효재에서 최대치를 보인 후 감소한다. 일반적으로 B2 \rightarrow R 변태온도는 기지의 Ni 농도에만 의존한다[30]. 즉 기지의 Ni 농도가 감소할수록 B2 \rightarrow R 변태온도는 증가한다. Fig. 4에서 결과로부터 시효온도의 증가에 따라 기지의 Ni 농도의 변화를 유추하면 시효 온도의 증가에 따라 증가하여 673 K에서 최소치를 보인 후 증가함을 알 수 있다. 저온영역(< 673 K)에서 시효 온도의 증가에 따라 기지에의 준평형 Ni고용도는 증가하여 B2 \rightarrow R 변태온도는 감소하여야 한다. 하지만 이 온도영역에서는 확산 속도가 충분하지 않아 한 시간의 열처리 시간 동안 석출에 의해 기지의 Ni 농도는 준평형 상태에 도달하지 못한다. 그러므로 이 온도영역에서는 시효 온도의 증가로 인해 확산은 더욱 용이하게 일어나 Ti_3Ni_4 석출물은 다량 생성되어서 기지의 준평형 Ni 농도와는 무관하게 Ni 농도는 감소한 결과 B2 \rightarrow R 변태온도는 증가한다. 그러나 673 K 이상의 시효온도에서는 확산이 비교적 저온보다 신속히 일어나 한 시간의 시효시간에서도 Ti_3Ni_4 의 석출에 의한 기지의 Ni 농도는 준평형 고용도에 근접하게 되고 시효온도의 증가에 따라 시효재의 기지의 Ni 농도는 증가하게 되어 B2 \rightarrow R 변태온도는 감소한다. 873 K 이상의 시효 온도에서는 Ti_3Ni_4 의 석출은 일어나지 않으므로 B2 \rightarrow R 변태는 소멸하게 된다. 만약 각 시효 온도에서 기지의 Ni 농도가 준평형 상태에 도달할 때까지 시효 처리를 한다면, B2 \rightarrow R 변태온도 변화는 시효 온도의 증가에 따라 감소하게 될 것이다.

한편 573 K~823 K의 시효 온도에서 단단계 R \rightarrow M 변태가 관찰된다. 이러한 현상은 Zhu와 Gotthardt[11]에 의한 내부 마찰 측정에 의해 처음으로 보고된 후 여러 연구자들에 보고되고 여러 가지 메커니즘이 제안되었다. Bataillard들[15]은 시효 처리시 생성된 Ti_3Ni_4 석출물 주위의 응력장(stressed area)과 석출물로부터 떨어진 곳의 응력장이 없는 곳(unstressed area)에서 2단계 R \rightarrow M 변태가 출현

한다고 보고하였다. 이러한 원인은 본 연구 결과의 3단계 R → M 변태의 과정을 설명하지 못한다. 일반적인 DSC에 의해 측정된 다단계 R → M 변태의 피크는 중첩되어 나타나는 경우가 있다. 이러한 중첩된 변태 피크는 역변태 과정에서 분리가 되어진다. 이것은 각 변태의 히스테리시스가 상이하기 때문에 나타난다. 그러므로 변태 히스테리시스가 상이한 것은 그 변태가 기인하는 원인도 각각 상이하다고 사료된다. 이와 같이 3단계 R → M 변태는 Bataillard 등이 제안한 두 가지 영역에서의 변태를 설명하지 못한다. 한편 Allaf들[17-18]은 시효 과정에서 Ti_3Ni_4 석출물이 입계와 입내에 불균일하게 분포하여 각각의 영역에서 R → M 변태가 일어난다고 보고하였다. 이러한 메커니즘 또한 두 영역에서의 2단계 변태만 설명 가능하지만 3단계 R → M 변태는 설명하지 못한다. 또한 석출이 일어나지 않은 입내에서 일어나는 R → M 변태는 석출물이 없기 때문에 변태 히스테리시스는 용체화 처리재의 히스테리시스와 유사한 값을 보여야 한다. 본 연구의 결과에서 각각의 R → M 변태 히스테리시스는 용체화처리재보다 상당히 큰 값을 나타내고 있다. 또한 입내의 석출물이 없는 영역에서의 변태는 입내의 Ni 농도의 변화로서 본 연구의 R → M 변태온도의 시효온도에 따른 변화를 설명하지 못한다. 본 연구의 결과에 의해 다단계 R → M 변태의 원인은 석출물 주위의 응력장 분포와 Ni 조성 불균일의 복합적인 효과에 의한 것이라고 제안한다. Kim들은 2단계 B2 → R 변태의 원인이 석출물 주위의 응력장 및 조성 불균일이라고 제안하였다[22]. 앞에서 언급한 바와 같이 B2 → R 변태는 석출물 분포 상태에 영향을 받지 않고 기지의 Ni 농도에만 영향을 받는다. 본 연구 결과 시효에 의해 2단계 B2 → R 변태와 다단계 R ↔ M 변태가 관찰되었다. 이는 2단계 B2 → R 변태는 석출물 주위의 조성의 불균일에 기인한 것이고 다단계 R ↔ M 변태는 석출물 주위의 조성의 불균일 및 석출물 주위의 응력장의 복합적인 효과에 기인한 것이라고 사료된다.

4. 결 론

냉간 가공률 30%의 Ti-50.85at%Ni 선재를 1073 K-3.6 ks의 용체화 처리후 373 K~973 K의 온도 범

위에서 3.6 ks의 시효 열처리를 하여 각 시효재의 변태 거동에 미치는 등시 시효(Isochronic aging)의 영향을 조사하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 523 K~823 K의 시효 온도 범위에서 B2 ↔ R 변태가 나타났다. 특히 573 K 이하의 시효재에서는 2단계 B2 ↔ R 변태가 출현하였다. 변태온도는 시효 온도의 증가에 따라 증가하여 673 K의 시효재에서 최대치를 보인 후 감소하였다. 이와 같은 B2 → R 변태온도의 시효온도 의존성은 기지의 Ni 농도의 변화로 설명될 수 있다.

2. 573 K~823 K의 시효온도 범위에서 다단계 R ↔ M 변태가 관찰되었다. R ↔ M(B2 ↔ M) 변태 온도는 시효 온도가 증가함에 따라 감소하여 600 K 부근에서 최소값을 나타냈었다. 시효온도가 600 K~750 K 범위에서는 변태온도가 증가하여 750 K 부근에서 최대치를 보인 후 감소하여 850 K 이상의 시효온도에서는 일정한 값을 보였다. 이와 같은 R ↔ M(B2 ↔ M) 변태온도의 시효 온도 의존성은 기지의 Ni 농도의 변화와 Ti_3Ni_4 석출물의 분포 상태에 의해 설명되어진다.

3. 다단계 R ↔ M 변태는 석출물 주위의 응력장과 Ni의 농도의 불균일에 의한 복합적인 원인으로 추측된다.

후 기

본 연구는 2006학년도 동아대학교 학술연구비(공모 과제)에 의하여 수행한 연구결과입니다.

참고문헌

1. S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, and Y. Suzuki : J de Phys, **43** (1982) (suppl.12) : C4-255~260.
2. S. Miyazaki : In: T. W. Duerig et al., editors. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth-Heinemann (1990) pp. 394-413.
3. H. C. Lin and S. K. Wu : Acta Metall Mater., **42** (1994) 1623.
4. D. Wurzel : Mater Sci and Eng., **A 273-275** (1999) 643.
5. S. Miyazaki and K. Otsuka : Metall. Trans. A., **17A** (1986) 53.
6. S. Miyazaki, I. Shiota, K. Otsuka, and H. Tamura : MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., **9** (1989) 153-156.

7. J. I. Kim and S. Miyazaki : *Acta Mater.*, **53** (2005) 4545.
8. T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu : *Mater. Trans. JIM*, **31** (1990) 959.
9. C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, and C. M. Wayman : *Phil. Mag. A*, **47** (1983) 9.
10. C. M. Hwang and C. M. Wayman : *Scripta. Metall.*, **17** (1983) 1449.
11. J. S. Zhu and R. Gotthardt : *Phys. Lett. A*, **132** (1988) 279.
12. G. Airoldi, G. Riva, and B. Rivolta : *Proc. MRS Int. Mtg. Adv. Mater.*, **9** (1989) 105.
13. D. Favier, Y. Liu, and P. G. McCormick : *Scripta Metall. Mater.*, **28** (1993) 669.
14. Y. Liu, X. Chen, and P. G. McCormick : *J. Mater. Sci.*, **32** (1997) 5979.
15. L. Bataillard, J. -E. Bidaux, and R. Gotthardt : *Phil. Mag. A*, **78** (1998) 327.
16. Y. Liu and D. Favier : *J. Phys IV(France)*, **11** (Pr8) (2001) 113.
17. J. Khalil-Allafi, X. Ren, and G. Eggeler : *Acta Mater.*, **50** (2002) 793.
18. J. Khalil-Allafi, A. Dlouhy, and G. Eggeler : *Acta Mater.*, **50** (2002) 4255.
19. A. Dlouhy, J. Khalil-Allafi, and G. Eggeler : *Phil. Mag. A*, **83** (2003) 339.
20. Y. Liu and H. Yang : *A Viogt, Mater. Sci Eng. A*, **360** (2003) 350.
21. G. Eggeler, J. Khalil-Allafi, G. Collerthan, C. Somsen, W. Schmahl, D. sheptyyakov, J. Smart *Mater. Struct.*, **14** (2005) S186.
22. J. I. Kim, Y. Liu, and S. Miyazaki : *Acta Mater.*, **52** (2004) 487.
23. Y. Liu, J. I. Kim, and S. Miyazaki : *Phil. Mag A*, (2004) 2083.
24. F. Laves and H. J. Wallbaum : *Z. Krist.*, **101** (1939) 78.
25. M. Nishida and C. M. Wayman : *Metall. Trans.*, **18A** (1987) 785.
26. T. Hara, T. Ohba, K. Otsuka and M. Nishida : *Mater. Trans. JIM*, **38** (1997) 277.
27. T. Suburi, A. Nenno and T. Fukuda : *J. Less-common Met.*, **125** (1986) 157.
28. M. Nishida, C. M. Wayman, R. Kainuma and T. Honma : *Scripta. Metal.*, **20** (1986) 899.
29. T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu and K. Otsuka : *Japan Inst. Metals*, **27** (1986) 731.
30. J. I. Kim and S. Miyazaki : submitted to *Acta Mater.* "The Metastable Equilibrium between TiNi and Ti_3Ni_4 precipitates in Ni-rich Ti-Ni Alloys"