

## 생체용 Ti-18Nb-6Zr-XO (X = 0~1.5at%) 합금의 형상기억특성에 미치는 산소 농도의 영향

박영철 · 옥지면 · 오정화 · 박수호 · 이준희 · 김재일<sup>†</sup>  
동아대학교 신소재공학과

### Effect of Oxygen Content on Shape Memory Characteristics of Ti-18Nb-6Zr-XO (X = 0~1.5at%) Alloys

Young Chul Park, Ji Myeon Ock, Jeong Hwa Oh, Su Ho Park, Jun Hee Lee and Jae Il Kim<sup>†</sup>  
Materials Science and Engineering, Dong-A University, 840 Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

(2011년 10월 18일 접수 : 2011년 10월 26일 최종수정 : 2011년 11월 4일 채택)

**Abstract** The effect of oxygen on the shape memory characteristics in Ti-18Nb-6Zr-XO (X=0-1.5 at%) biomedical alloys was investigated by tensile tests. The alloys were fabricated by an arc melting method at Ar atmosphere. The ingots were cold-rolled to 0.45 mm with a reduction up to 95% in thickness. After severe cold-rolling, the plate was solution-treated at 1173 K for 1.8 ks. The fracture stress of the solution-treated specimens increased from 450 Mpa to 880 MPa with an increasing oxygen content up to 1.5%. The fracture stress increased by 287MPa with 1 at% increase of oxygen content. The critical stress for slip increased from 430 MPa to 695 MPa with an increasing oxygen content up to 1.5 at%. The maximum recovery strain of 4.1% was obtained in the Ti-18Nb-6Zr-0.5O (at%) alloy. The martensitic transformation temperature decreased by 140 K with a 1.0 at% increase in O content, which is lower than that of Ti-22Nb-(0-2.0)O (at%) by 20 K. This may have been caused by the effect of the addition of Zr. This study confirmed that addition of oxygen to the Ti-Nb-Zr alloy increases the critical stress for slip due to solid solution hardening without being detrimental to the maximum recovery strain.

**Key words** shape memory effect, superelasticity, biomaterials, martenite, Ti based alloy.

## 1. 서 론

생체용 형상기억합금은 우수한 부식 저항성, 생체적합성 및 우수한 형상기억특성이 요구된다. 현재까지 많은 합금들이 생체용으로 개발되고 있으나 위와 같은 조건을 만족하는 TiNi 합금이 1970년대부터 주목 받기 시작하여 현재 다양한 생체용 재료로서 사용되고 있다.<sup>1-3)</sup> 그러나 최근 순 Ni의 생체에 대한 알레르기가 보고되면서 유럽을 중심으로 하여 그 사용을 줄여 가고 있는 실정이다.<sup>4)</sup> 이에 Ni-free 생체용 형상기억합금에 대한 요구가 대두되면서 2000년대부터 Ni-free 생체용 Ti기 형상기억합금에 대한 연구가 일본을 중심으로 활발히 진행되고 있다.<sup>5-30)</sup>

일반적으로  $\beta$  형 Ti기 합금은 두 개의 안정한 상을 갖는다. 즉 고온에서는  $\beta$  상(disordered BCC)을 저온에서는  $\alpha$  상을 갖는다. 또한  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  및  $\omega$  상의 준안정상을 갖는다. 일반적으로  $\omega$  상은 고온에서부터 quenching에 의해서

생기는 비열적  $\omega$  상과 중간온도에서 열처리에 의해서 생성되는 등온  $\omega$  상으로 분류된다. 일반적으로 이러한  $\omega$  상의 석출은 합금의 취성을 유발한다고 알려져 있다. 하지만 최근의 보고에 의하며 미세한  $\omega$  상의 석출은 Ti기 합금의 형상기억특성을 향상시킨다고 보고되기도 하였다.<sup>17)</sup> 한편 고온의  $\beta$  상에서의 quenching은  $\beta$  상에서 hexagonal 구조의 마르텐사이트상 ( $\alpha'$ ) 또는 orthorhombic 구조의 마르텐사이트상 ( $\alpha''$ ) 으로 변태를 유발한다. 이들 중  $\alpha''$  상에서  $\beta$  상으로의 역변태는 형상기억특성을 유발한다고 알려져 있다.  $\beta$  상에서  $\alpha''$  상으로의 변태온도는 첨가 원소의 양에 따라 제어될 수 있다.

현재까지 많은  $\beta$  형 Ti기 합금에서 형상기억특성이 나타난다고 보고 되어지고 있다; 예를 들어, Ti-Ta 기 합금,<sup>24-25)</sup> Ti-Mo 기 합금<sup>6-11)</sup> 그리고 Ti-Nb 기 합금.<sup>12-23, 26-30)</sup> 이들 합금 중 Ti-Nb 기 합금은 1971년에 Baker<sup>31)</sup>에 의해 처음으로 형상기억특성이 보고된 이후 2000년대 들어서면서 형상기억특성 및 결정학적 연구는 비교적 상세하고 체계적으로 이루어졌다. 하지만 Ti-Nb 이원계 합금은 변태 변형량이 적으며 (<2.5%) 슬립임계응력이 낮은 것이 단

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : kimchi@dau.ac.kr (J. I. Kim)

점으로 지적되고 있다.<sup>18-19)</sup> 이에 Ti-Nb 합금에 다양한 합금원소의 원소를 첨가하여 그 형상기억특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다.<sup>12-17,20,26-30)</sup> 그 중 Zr은 생체적합성이 뛰어나지만 뿐만 아니라 변태 변형량을 향상시키는 효과가 있다고 보고 되었다.<sup>17-18)</sup> 하지만 Ti-Nb-Zr 합금도 낮은 항복강도와 슬립임계응력이 단점으로 지적되고 있다. 한편 Ti-Nb 합금의 낮은 슬립임계응력을 개선시키기 위해 침입형 원소이며  $\alpha$  안정화 원소인 산소 및 질소를 첨가한 합금계가 보고 되어지고 있다.<sup>16,30)</sup> 하지만 Ti-Nb 이원계 합금에 질소 및 산소 첨가는 강도 향상에는 효과가 있지만 변태 변형량의 개선에는 큰 효과가 없다고 알려져 있다.

본 연구에서는 Ti-Nb합금의 변태 변형량을 향상시키기 위해 Zr를 첨가하고 강도 향상을 목적으로 산소를 첨가하여 Ti-18Nb-6Zr-(0-1.5)O(at%)의 합금을 아크 용해로로 제작하여 합금의 형상기억특성 및 기계적 특성에 미치는 산소 농도의 영향을 체계적으로 조사하였다.

## 2. 실험 방법

Ti-18Nb-6Zr-(0-1.5)O(at%) 잉곳은 아크 용해로에서 용해하여 제작하였다. 용해 시 합금 원소의 편석을 방지하기 위하여 8회 뒤집어 가면서 용해하였다. 산소 농도는 분말 형태의  $TiO_2$ 를 첨가하여 조절하였다. 얻어진 잉곳은 실온에서 냉간 압연하여 최종 냉간 가공을 95%의 0.4 mm의 판재를 얻었다. 인장시험용 시료는 와이어컷 방전 가공기를 이용하여  $1 \times 40 \text{ mm}^2$ 의 크기로 채취하였다. 채취 후 표면 산화막을 산세로 제거한 후 석영관에 진공 봉입하여 1173K에서 3.6 ks동안 용체화 열처리 후 quenching 하였다. 열처리 후 표면의 산화막은 기계적으로 제거한 후 산세하였다. 기계적 특성 및 형상기억특성을 평가하기 위하여 파단시험, 응력증가시험 및 다양한 온도에서 인장시험을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 용체화 처리한 시료를 실온에서 인장시험으로 얻어진 응력-변형률 곡선이다. 모든 합금에서 화살표로 표시한 것처럼 이 단계 항복현상을 나타내었다. 이는 모든 합금에서 형상기억효과 또는 초탄성 특성을 나타내는 것을 시사한다. 일단 항복응력은 Ti-18Nb-6Zr(at%) 합금에서 약325MPa을 보인 후 Ti-18Nb-6Zr-0.5O(at%) 합금에서 최소값을 보인 후 산소 농도의 증가와 함께 증가하였다. 이는 일단 항복응력이 최소값을 보이는 Ti-18Nb-6Zr-0.5O(at%)합금의 마르텐사이트 변태 개시온도 ( $M_s$ )가 실온에 가장 근접한다는 것을 시사한다. 모든 합금에서

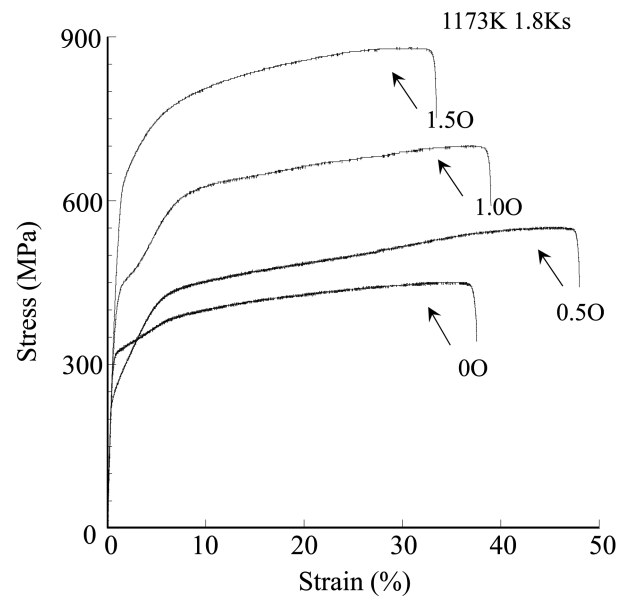


Fig. 1. Stress-strain curves obtained at room temperature for Ti-18Nb-6Zr-(0.0~1.5)O(at%) alloys.

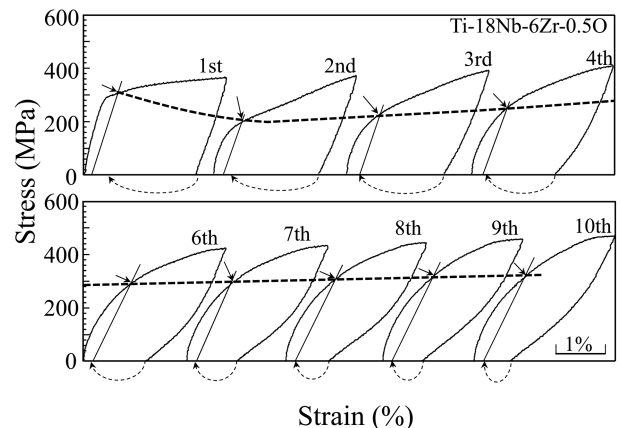


Fig. 2. Stress-strain curves obtained by repeated loading to the maximum strain of 3.0% followed by unloading at room temperature for Ti-18Nb-6Zr-0.5O(at%) alloy.

30% 이상의 우수한 연신률을 보였다. 또한 산소 농도가 증가함에 따라 인장강도는 Ti-18Nb-6Zr(at%) 합금에서 450 MPa으로부터 Ti-18Nb-6Zr-1.5O(at%) 합금에서 950MPa까지 직선적으로 증가하였다. 1.0at%O의 첨가가 약 330MPa의 강도를 향상시켰다. 이는 산소가 침입형으로 고용됨에 따른 고용경화 효과로 인한 것으로 사료된다.

이러한 합금의 실온에서의 형상기억특성 및 사이클 특성을 조사하기 위해서 모든 합금에서 실온에서 3%의 변형을 한 다음 하중을 제거하고 473K까지 가열하여 10번째 사이클까지 반복 수행하였다. Fig. 2는 Ti-18Nb-6Zr-0.5O(at%) 합금의 결과를 나타내었다. 그림에서와 같이 사이클 초기에는 전형적인 형상기억효과를 보이고 사이클 수

가 증가함에 따라 다소 초탄성 특성을 나타내고 있다. 이는 이 합금의 마르텐사이트 개시 온도 ( $M_s$ )가 실온 이상인 것을 시사한다. 첫 번째 사이클에서는 260MPa에서 마르텐사이트가 재배열 하였고 약 2%의 Plateau 영역을 보이고 있다. 가열 후 0.4%의 영구 변형 ( $\sigma_p$ )이 잔존하였다. 두 번째 사이클에서는 마르텐사이트 재배열 응력 ( $\sigma_y$ )이 감소하였고  $\sigma_p$ 은 0.2%로 감소하였다. 세 번째 사이클에서는  $\sigma_y$ 는 거의 변화가 없었고  $\sigma_p$ 은 0.1%로 감소하였다. 4번째 사이클부터는 사이클 수가 증가함에 따라  $\sigma_y$ 는 다소 증가하는 경향을 보였고  $\sigma_p$ 는 7번째 사이클부터는 변화가 없었다. 일반적으로 Ti기 합금의 상온에서 응력 사이클 결과,  $\sigma_y$ 는 초기에는 감소하여 포화하는 경향을 보인다. 이와 같이 사이클 수의 증가에 따라  $\sigma_y$ 가 증가하고  $\sigma_p$ 가 잔존하는 것은 제하 후 가열에 의한  $\omega$  상의 도입에 의한 것이라고 사료된다.

Fig. 2에서와 같이 모든 합금의 실온 응력 사이클 시험에서 구한 일단항복응력 (마르텐사이트 재배열 응력 및 마르텐사이트 유기응력) 을 사이클 수에 대해서 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서와 같이 Ti-18Nb-6Zr(at%)와 Ti-18Nb-6Zr-0.5O(at%) 합금에서는 사이클 수가 증가함에 따라 초기에 감소하여 다시 증가하는 경향을 보이며 Ti-18Nb-6Zr-1.0O(at%) 합금의 경우는 사이클 수에 관계없이 거의 일정한 값을 보이고 있다. 하지만 Ti-18Nb-6Zr-1.5O(at%) 합금의 경우는 사이클 초기에는 급격히 감소하여 5번째 사이클부터는 거의 변화가 없다. 이러한 경향은 Ti-18Nb-6Zr(at%)와 Ti-18Nb-6Zr-0.5O(at%) 합금에서는 사이클 수가 반복됨에 따라 각 사이클에서의 가열로 인한  $\omega$  상의 석출의 영향을 받았다고 사료되며 Ti-18Nb-6Zr-

1.5O(at%) 합금에서는 가열에 의한  $\omega$  상의 영향을 거의 받지 않았다고 사료된다. 또한 이러한 결과는 산소의 농도가 증가함에 따라 열적  $\omega$  상의 석출이 억제된다는 사실을 시사하고 있다.

체내에서 형상기억효과 및 초탄성 특성을 발현하기 위해서는 변태온도가 체온 부근 또는 체온 이하로 조절되어야 한다. 일반적으로 형상기억합금의 변태온도는 시차주사열량계 (DSC), 온도 변화에 따른 전기 저항 측정, 정하중 열사이클 테스트로부터 구한 변형률-온도 곡선 및 다양한 온도에서 응력-변형률 곡선 등으로부터 구해질 수 있다. 본 연구에 사용된 합금은 DSC 측정 결과 변태 피크가 관찰되지 않았다. 또한 정하중 열사이클 테스트에서도 온도 변화에 따른 변태 변형이 관찰되지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 다양한 온도에서 응력-변형률 곡선을 구하여 온도 변화에 따른 항복응력의 변화로부터 응력최소값을 마르텐사이트 변태 개시 온도 ( $M_s$ )로 정의하였다. Fig. 4에서는 Ti-18Nb-6Zr-1.0O(at%) 합금의 다양한 온도에서 인장시험 하여 구한 응력-변형률 곡선을 나타내고 있다. 각 온도에서 시편은 3% 변형 후 하중을 제거하고 히트 건으로 500K 이상 가열하여 회복시켰다. 173K에서는 형상기억효과 및 초탄성 효과가 공존하였고 측정 온도가 증가함에 따라 초탄성을 나타내고 있다. 측정온도 273K까지는 초탄성 특성 및 가열에 의해서 100%의 회복률을 보이고 293K 이상의 온도에서는 영구변형이 도입되어 측정온도의 증가와 함께 증가하였다. 각 온도에서 구한 응력-변형률 곡선으로부터 항복점을 구하여 측정온도에 대해서 나타낸 그래프가 Fig. 5이다. 그림에서와 같이

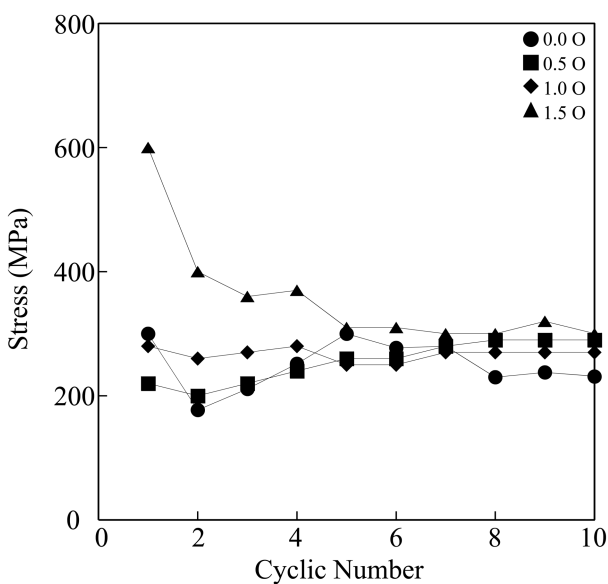


Fig. 3. Effect of cyclic deformation on yield stress for Ti-18Nb-6Zr-0.5O(at%) alloy.

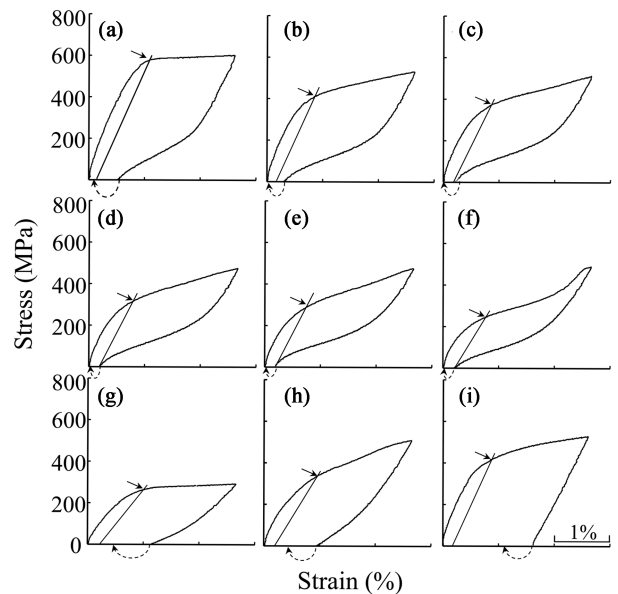


Fig. 4. Stress-strain curves obtained at various temperature for Ti-18Nb-6Zr-1.0O(at%) alloy; (a) 173K, (b) 193K, (c) 213K, (d) 233K, (e) 253K, (f) 273K, (g) 293K, (h) 313K and (i) 333K.

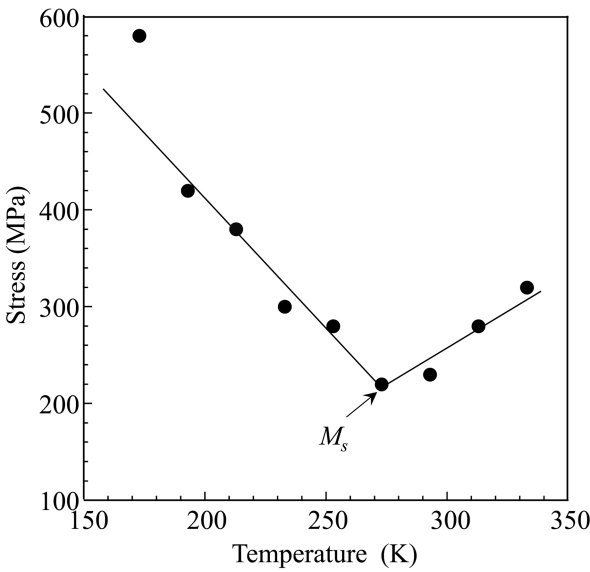


Fig. 5. Temperature dependence of critical yielding stress for Ti-18Nb-6Zr-1.00(at%) alloy.

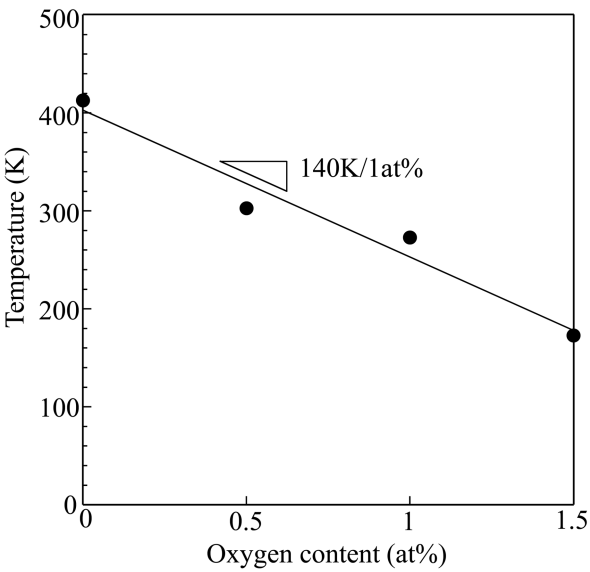


Fig. 6. Oxygen content dependence of the start temperature of martensitic transformation ( $M_s$ ) for Ti-18Nb-6Zr-(0.0~1.5)O(at%) alloys.

항복응력은 측정온도가 증가함에 따라 감소하여 273K에서 최소값을 보인 후 증가하였다. 그림에서와 같이 응력이 감소하는 영역과 증가하는 영역을 각각 외삽하여 최소값의 응력을 나타내는 온도를  $M_s$ 로 정의하였다. Ti-18Nb-6Zr-1.00(at%) 합금의 경우는 그림에서와 같이  $M_s$ 는 273K부근 이었다. 이와 같이 각 합금의  $M_s$ 를 구하여 산소 농도에 대해서 나타낸 그래프가 Fig. 6이다. 그림에서와 알 수 있듯이 1at%산소 증가에 따라  $M_s$ 는 140K감소하였다. 이와 같은 결과는 Ti-Nb-O 삼원계 합

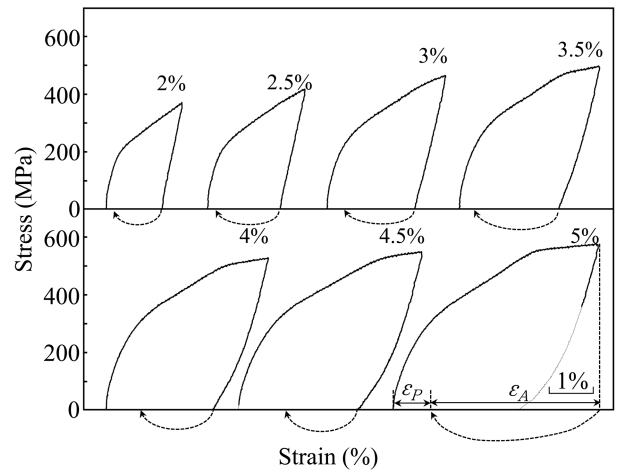


Fig. 7. Stress-strain curves obtained by cyclic loading-unloading tensile tests for Ti-18Nb-6Zr-0.50(at%) alloy.

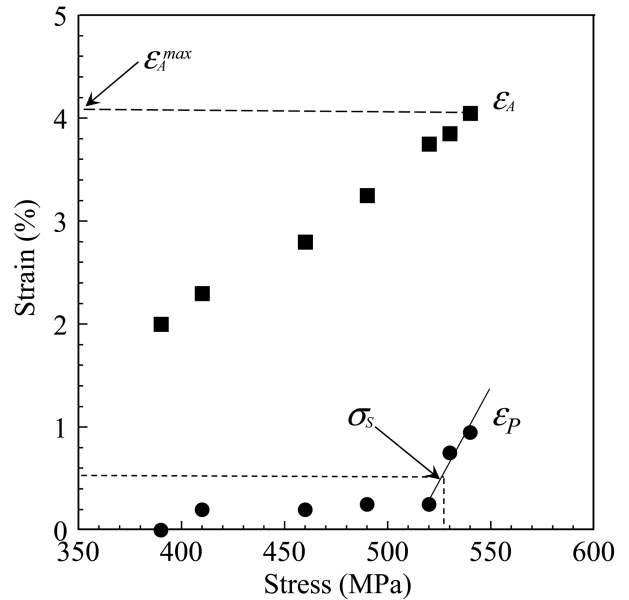


Fig. 8. Plastic strain ( $\epsilon_p$ ) and recovery strain ( $\epsilon_A$ ) plotted against tensile stress for Ti-18Nb-6Zr-0.50(at%) alloy.

금에서의 변태온도의 산소 농도의존성 (160K/1at%O) 보다는 20K가 감소하였다. 이는 Zr의 첨가의 효과라고 사료된다.

일반적으로 형상기억특성을 평가하는 중요한 척도는 합금의 슬립임계응력 ( $\sigma_s$ )과 최대회복 변형률 (최대변태변형률;  $\epsilon_A^{max}$ )이다. 이들을 구하는 방법은 1) 정하중 열싸이클 테스트로부터 구한 변형률-온도 곡선(strain-temperature curves), 2) 다양한 온도에서 응력-변형률 곡선(strain-stress curves) 그리고 3) 응력-변형률 시험에서 응력을 증가시켜서 구하는 방법 등이 있다. 본 연구에서 세 번째 방법으로  $\sigma_s$ 와  $\epsilon_A^{max}$ 를 구하였다.

Ti-18Nb-6Zr-0.50(at%) 합금을 처음에는 2% 인장한

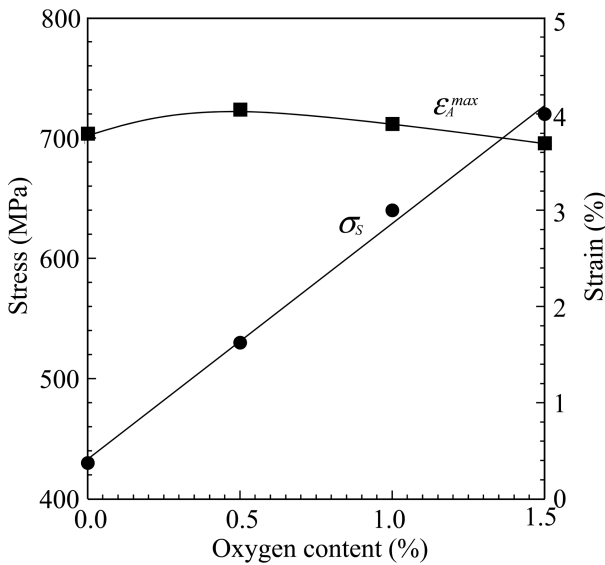


Fig. 9. Oxygen content dependence of critical stress for slip ( $\sigma_s$ ) and maximum recovery strain ( $\epsilon_A^{max}$ ) for Ti-18Nb-6Zr-(0.0~1.5)O(at%) alloys.

후 하중을 제거하고 가열하여 회복시켰다. 다음에는 0.5% 씩 변형률을 증가시키면서 하중제거 후 가열을 반복하였다. 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 2.5%까지 인장한 경우는 가열에 의해 거의 회복되었지만 변형률이 증가함에 따라 최대응력과 영구 변형률이 증가하였다. 5%를 인장한 곡선에서와 같이 초탄성 특성 및 가열에 의해서 회복된 변형률은  $\epsilon_A$  라 정의하고 가열에 의해서 회복되지 않은 영구변형률을  $\epsilon_p$  로 정의하였다. 이 두 변형률을 최대 응력에서 대해서 나타낸 그래프가 Fig. 8이다. 그림에서와 같이 응력이 증가함에 따라  $\epsilon_A$ 는 증가하여 4.1%의 최대값을 보였다.  $\epsilon_p$ 는 420MPa부터 도입되어 540MPa까지는 거의 증가하지 않다가 그 이상의 응력에서는 급격히 증가하였다. 그림에서 화살표로 표시한 것과 같이 회복 변형률의 최대값을 최대회복 변형률 (최대변태변형률;  $\epsilon_A^{max}$ ) 로 정의하고  $\epsilon_p$  가 0.5% 도입되었을 때의 응력을 슬립임계응력 ( $\sigma_s$ )이라고 정의한다. Ti-18Nb-6Zr-0.5O(at%) 합금의 경우에는 4.1%  $\epsilon_A^{max}$  와 528MPa의  $\sigma_s$  을 나타내었다.

Fig. 9에  $\epsilon_A^{max}$  와  $\sigma_s$ 의 산소 농도 의존성을 나타내었다. 그림에서와 같이 산소 농도에 관계 없이 약 4%의  $\epsilon_A^{max}$  를 보이고 있다. 이는 Ti-22Nb-(0.5-1.5)O(at%) 합금의  $\epsilon_A^{max}$  (3~3.9%) 과 비교하면 상승하였고 Ti-22Nb-(2~8)Zr (at%)합금의  $\epsilon_A^{max}$  와 (3.8~4.3%)과 비교하여도 산소 첨가에 따른  $\epsilon_A^{max}$  의 감소는 없다고 판단된다. 한편  $\sigma_s$  는 산소 농도의 증가와 함께 급격히 증가하여 Ti-18Nb-6Zr-1.5O(at%) 합금에서는 695MPa까지 증가하였다. 이는 Ti-22Nb-(2~8)Zr(at%)합금의  $\sigma_s$  (207~305MPa) 와 비교하여 상당히 향상되었다. 이와 같은 증가는 산소첨가에

의한 고용경화 효과라고 사료된다.

#### 4. 결 론

생체용 Ti-18Nb-6Zr-(0-1.5)O(at%) 합금의 형상기억특성에 미치는 산소 첨가 효과를 조사하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

- 1) 1at%의 산소 첨가는 마르텐사이트변태 개시온도 ( $M_s$ )를 140K 감소시켰다. 이는 Ti-22Nb-(0-2.0)O(at%)합금의 결과와(-160K/at%O) 와 비교하면 20K가 낮은 값이다.
- 2) Ti-18Nb-6Zr-(0-1.5)O(at%) 합금의  $\epsilon_A^{max}$  는 산소 농도에 관계없이 약4%을 나타내었다. 이는 Ti-22Nb-(0-2.0)O(at%) 합금보다는 향상된 결과이다.
- 3) Ti-18Nb-6Zr-(0-1.5)O(at%) 합금의  $\sigma_s$  는 산소 농도가 제로에서 1.5O로 증가함에 따라 430MPa에서 695MPa까지 증가하였다. 이는 Ti-22Nb-(2~8)Zr(at%)합금의  $\sigma_s$  와 비교하면 상당히 향상되었다.
- 4) 생체용Ti기 형상기억합금에 산소의 첨가는 고용경화 효과로 인한 강도 상승과 함께 형상기억특성을 향상시킨다고 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단 2008년도 선정 신진연구자 지원사업 (과제번호 ; 331-2008-1-D00236)의 지원에 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Oshida and S. Miyazaki, Corrosion Eng., **40**, 1009 (1991).
2. S. Miyazaki, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, p. 394-413, ed. T. W. Duerig, K.N. Melton, D. Stockel and C. M. Wayman, Butterworth-Heinenmann, Guildford, UK, (1990).
3. S. Miyazaki and K. Otsuka, ISIJ International, **29**, 353 (1989).
4. S. Shabalovskaya, in Proceedings of the First International Conference Shape Memory and Superelastic Technologies (Pacific Grove, CA, March 1994) p. 209.
5. H. Y. Kim, S. Hashimoto, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, Mater. Trans., **45**, 2443 (2004).
6. W. F. Ho, C. P. Ju and J. H. C. Lin, Biomaterials, **20**, 2115 (1999).
7. T. Grosdidier and M. J. Philippe, Mater. Sci. Eng., **291**, 218 (2000).
8. H. Hosoda, N. Hosoda and S. Miyazaki, Trans. MRS-J, **26**, 243 (2001).
9. H. Y. Kim, Y. Ohmatsu, J. I. Kim, H. Hosoda and S.

- Miyazaki, *Mater. Trans.*, **45**, 1090 (2004).
10. T. Maeshima and M. Nishida, *Mater. Trans.*, **45**, 1096 (2004).
  11. T. Maeshima and M. Nishida, *Mater. Trans.*, **45**, 1101 (2004).
  12. J. I. Kim, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Mater. Sci. Eng.*, **403**, 334 (2005).
  13. D. J. Lee, K. M. Lee, K. K. Lee, C. N. Ryu, R. W. Oh, S. H. Kim and T. L. Yoon, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**(11), 761 (2003) (in Korean).
  14. S. H. Park, K. D. Woo, S. H. Kim, S. M. Lee, J. Y. Kim, H. R. Ko and S. M. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **21**(7), 384 (2011) (in Korean).
  15. J. I. Kim, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Mater. Trans.*, **47**(3), 505 (2006).
  16. J. I. Kim, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Mater. Trans.*, **46**(4), 852 (2005).
  17. H. Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Acta Mater.*, **54**, 423 (2006).
  18. H. Y. Kim, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Mater. Sci. Eng.*, **438-440**, 839 (2006).
  19. H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Acta Mater.*, **54**, 2419 (2006).
  20. H. Y. Kim, S. Hashimoto, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Mater. Sci. Eng.*, **417**, 120 (2006).
  21. Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Acta Mater.*, **56**, 3088 (2008).
  22. Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Acta Mater.*, **57**, 4054 (2009).
  23. M. Tahara, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Acta Mater.*, **57**, 2461 (2009).
  24. P. J. S. Buenconsejo, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Acta Mater.*, **57**, 1068 (2009).
  25. P. J. S. Buenconsejo, H. Y. Kim and S. Miyazaki, *Acta Mater.*, **57**, 2509 (2009).
  26. T. Inamura, Y. Yamamoto, H. Hosoda, H. Y. Kim and S. Miyazaki, *Acta Mater.*, **58**, 2535 (2010).
  27. Y. Al-Zain, H. Y. Kim, H. Hosoda, T. H. Nam and S. Miyazaki, *Acta Mater.*, **58**, 4212 (2010).
  28. P. J. S. Buenconsejo, H. Y. Kim and S. Miyazaki, *Scripta Mater.*, **64**, 1114 (2011).
  29. Y. Al-Zain, H. Y. Kim, T. Koyano, H. Hosoda, T. H. Nam and S. Miyazaki, *Acta Mater.*, **59**, 1464 (2011).
  30. M. Tahara, H. Y. Kim, H. Hosoda, T. H. Nam and S. Miyazaki, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**, 6844 (2010).
  31. C. Baker, *Mat. Sci.*, **5**, 92 (1971).