

생체주입용 Ni-Ti 합금의 시효특성(I)

조형준·이준희·박기룡*

Characteristics of Aging of Ni-Ti Alloy Used for Implant Fabrications (I)

Hyung June Cho, Jun Hee Lee, Ki Ryoung Park*

- Abstract -

The characteristics of aging of near-equiautomic Ni-Ti alloy has been studied by the three point bend test and the measurement of Differential Scanning Calorimetry(DSC). The DSC is used to measure precise transformation temperatures and the amount of thermal energy required for the corresponding phase transformation. The effect of hardness on aging treatment in saline solution of 37°C was higher for the annealed than solution treated specimens. As the testing temperature increase from under M_f to above A_f temperature, the elastic stiffness increased. Almost full recovery can be achieved after bending below 8% outer fiber strain. Total bend recovery decreased gradually as aging time and bend angle is increased.

1. 서 론

생체의공학 분야에서 신체의 기능을 회복하고 질병을 치료하는데 사용되는 금속은^{1, 2)}여러가지가 있다. 그중 Ni-Ti 합금은 형상기억합금중의 하나로서 spring back이나 초탄성, 내식성, 내마모성 및 감쇄능³⁾이 우수하므로 상당히 실용화되고 있다. 특히 의료용 소재로 각광을 받고 있다. 이는 치열교정용 Wire, 두개내맥류 clip, 인공심장, 정형외과용 bone plate 및 관절이음재료등에 응용되고 있다.^{4, 5)}

Ni-Ti 합금의 형상기억효과(SME)와 밀접한 관계가 있는 마르텐사이트 상변태는 열적유기 마르텐사

이트와 용력유기 마르텐사이트(SIM)로 분류된다. 그 중 SIM은 변태온도범위(TTR)이하에서 용력을 가할 경우 유기되어 나타나는 현상을 말하며 TTR 이상에서 용력을 제거할때 원래의 상태로 복귀한다. SME에 크게 기여하는 TTR은 화학조성의 변화, 변형 및 열처리 내력에 따라 제어될 수 있으며, 변형에 따른 TTR은 증가하나 가역변형한이 6-8%로 제한되어 있다.⁶⁾ 또한 모상과 마르텐사이트상과의 ordering에 기인하는 열탄성 마르滕사이트(T-EMT)의 특성은⁷⁾ 다음과 같다. 마르滕사이트 생성은 마르滕사이트 변태 개시온도인 Ms온도 이하의 냉각으로 시작되고, 항복점 이하에서의 용력은 Ms와 As의 온도를 증가시키며 기계적 이력환은 좁고, 변태는 가역적이다. 지금 까지 Ni-Ti합금은 공업적 응용에 많은 연구가 진행되었으나 의료학적 기초 연구는 미약한 실정이다.

본 연구에서는 1차년도에 등원자 조성부근 Ni-Ti 합금의 시효특성을 고찰하고, 2차년도에는 생체적 합성 시험을 하고자 한다. 따라서 본보에서는 시효특성에 따른 변태현상과 일정굽힘용력하에서 삼점굽힘시

〈접수 : 1989년 11월 27일〉

동아대학교 공과대학 금속공학과

* 삼보산업주식회사

Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University

* Sambo industrial Co.

험 및 시차열분석기를 통하여 기계적 및 열역학적 특성에 관하여 연구하고자 한다.

2. 실험방법

2-1 시료준비 및 열처리

시료는 Ni-Ti Wire(0.456×0.64 mm rectangular, Unitek Corp., U.S.A)를 사용하였으며, 표1에 그 조성을 나타낸다.

열처리는 우선 본 재료의 임계온도, 즉 T_c 온도(균일 석출과 불균일 석출과의 경계온도)를 결정하기 위하여 950°C 에서 30분간 용체화 처리한 후 400, 500 및 600°C 에 직접렌칭하여 결정하였으며, 사용한 염은 BaCl_2 40%와 KCl 60%의 중온염과 NaNO_3 55.2%와 NaNO_2 44.8%의 저온염을 사용하였다. 열처리는 Ar 가스 분위기로 내경 35mm의 석영관 진공튜브로에서 500°C 에 1시간 어닐링처리 하였고, 950°C 30분간 용체화처리하여 500°C 에 시효처리를 행하였다.

Table 1. Chemical composition(wt%)

specimen	Ni	Co	Cr	Mn	Fe	Ti
NiTi	53.68	0.32	0.43	0.62	0.64	Bal.

2-2 미세조직 및 경도시험

초기조직과 열처리에 따른 미세조직의 변화를 관찰하기 위해 각 시편을 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4 : 5$ 부피비의 용액에 부식시킨 다음 미세조직을 관찰하였다.

경도시험은 연마하여 200배의 배율로 5점의 경도를 측정하여 평균치를 취하였다. 미소비커스 경도기를 사용하여 하중 200g에 30초로 하였다.

2-3 DSC측정 및 X-선 회절

변태온도와 변태시 소요되는 열량(thermal energy)을 조사하기 위해서 시차열분석기(DSC)로 열분석을 행하였다. 500°C 에 1시간 어닐링한 후 약 4mm 길이로 절단하여 무게를 측정한 후 scan rate 20°/min 로 $-100\sim150^\circ\text{C}$ 범위로 측정하였다. X-선 회절시험 실온(22°C)에서 회절각 $35^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ 범위에서 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 로 시험하였다.

2-4 삼점 굽힘시험 및 Jig굽힘시험

삼점 굽힘시험은 일정 굽힘응력을 가한 후 응력제거시 하중-변위 곡선으로부터 굽힘 모우먼트와 굽힘각도를 조사하였다. 시편 길이를 60mm로 하여 500°C 에서 1시간 어닐링한 후 span길이 19mm로 Instron 시험기에서 최대하중 5Kg, cross-head speed 2.4mm/min. 으로 T_A 와 T_M 온도에서 실시하였다.

Jig 굽힘시험은 시편 크기를 약 5mm로 500°C 에 1시간 어닐링하여 $30, 60, 90^\circ$ 의 굽힘용 치구에서 측정하였으며, 용체화처리한 경우는 500°C 에 시효처리하여 60° 의 굽힘각도에서 측정하였다.

시험조건은 모두 M_f 이하인 약 -40°C 에서 변형후 90°까지 가열하여 정량적으로 고찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1 미세조직

그림 1(a)는 Ni-Ti wire의 초기조직으로서 흰 바탕의 기지조직에 Ti_2Ni 석출물이 미세하게 분포되어 있으며, 검게 나타나는 점은 용해시 생성된 것으로 보이는 $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{O}_x$ 의 산화물로^{8,9)} 사료된다. (b)는 950°C 에 30분간 용체화 처리한 후 500°C 에서 1시간 시효처리한 조직을 나타낸다. 광학현미경 조직관찰로서는 Ti_2Ni 의 변화를 발견할 수 없었으나, X-선회절 시험한 결과 석출물이 Ti_2Ni 임을 알 수 있었다. 이 점에 대해선 뒷부분에서 설명하겠다.

3-2 시효에 따른 경도의 변화

그림 2는 950°C 에 30분간 용체화 처리한 후 400, 500 및 600°C 직접렌칭한 경도분포를 나타낸다. 500°C 까진 온도증가에 따라 경도가 점진적으로 증가를 하나, 그 이상의 온도에서는 급격한 감소현상이 나타난다. 이 현상으로 부터 T_c 온도는 500°C 부근인 것을 알 수 있다. 따라서 본 시료의 시효온도를 500°C 로 택하였다.

그림 3은 950°C 에 30분간 용체화 처리하여 염수에 급냉한 후 500°C 에 시효한 경도변화를 나타낸다. 시효 약 60분에서 최대경도를 나타내며 그 후 과시효 연화된다. 이는 미세하고 균일한 석출물이 균일하게

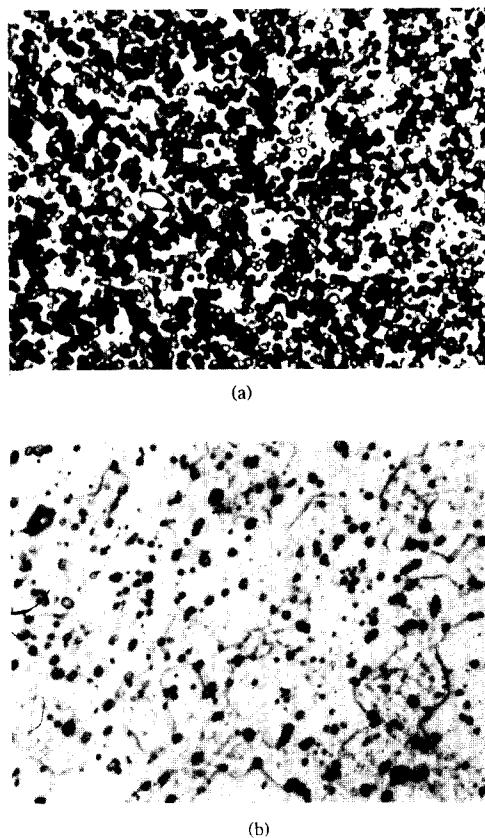


Fig. 1 Optical micrographs of Ni-Ti Alloy : (a) show initial structure. (b) is after aging treated at 500°C for 1hr.

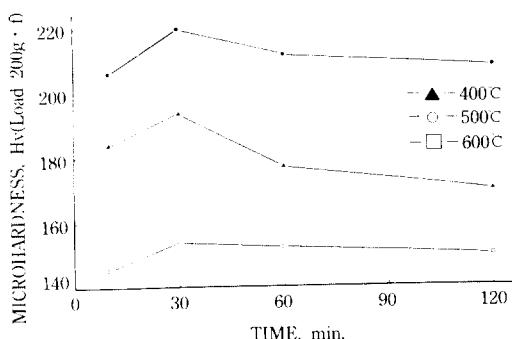


Fig. 2 Age hardening curves of Ni-Ti alloy aged 400, 500, and 600°C by direct quenching after solution treated at 950°C for 30 min.

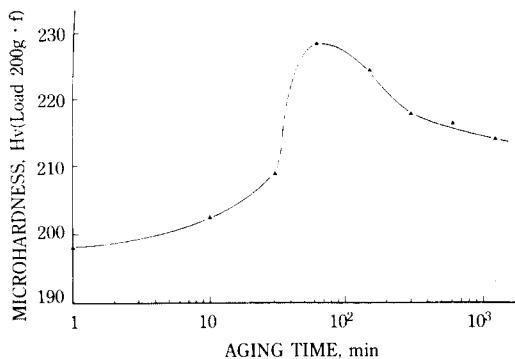


Fig. 3 Variation of micro-vickers hardness with aging time for Ni-Ti alloy aged at 500°C after solution treated at 950°C for 30 min.

분포되어 시효경과에 크게 기여되었다가 그후 과시효 연화현상에 의해 정합석출물이 임계크기 이상으로 성장되면서 계의 탄성에너지가 커지면서 부정합 상태가 되기 때문이라 사료된다.

그림 4는 500°C에 1시간 어닐링한 경우와 950°C, 30분간 용체화 처리한 시료를 체내의 조건과 유사한 saline 용액에 37°C로 90일간 시효처리한 경도분포이다. 두 시편 모두 약 2000분 까지는 경도가 미소하게 증가하다가 감소하는 경향을 나타내며 약 43,000분(30일) 이후 부턴 약간 저하되는 현상을 보이지만 90일까진 대체로 큰 감소가 없음을 알 수 있다.

또한 2차년도에 더 자세히 고찰하겠지만 육안 관찰결과 표면변색이나 노화현상은 거의 발견할 수 없

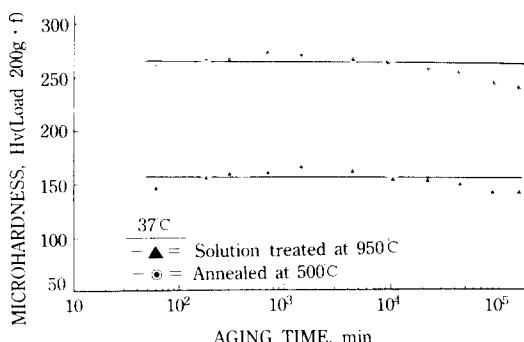


Fig. 4 Variation of micro-vickers hardness as a function of aging time for Ni-Ti alloy aged at saline solution of 37°C.

었다. 그럼 3, 4에서 본 시료의 시효경화효과는 초기 경화 속도가 빠르나 체내에 삽입시 시료의 노화현상에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

3-3 DSC 측정 및 X-선 회절

Ni-Ti합금의 DSC분석 곡선은 일반적으로 냉각시 마르텐사이트 상변태 온도(M_s 와 M_f)에 따른 peak와 가열시 오스테나이트 상변태 온도(A_s 와 A_f)에 따른 peak로 나타내며, 이것으로부터 변태에 작용한 열량을 계산할 수 있다. 그럼 5는 DSC분석한 곡선이며 변태온도는 tangent line 법으로 결정하였고, 각 peak로부터 계산한 열량을 표 2에 나타낸다.

마르텐사이트 상변태에 필요한 에너지는 7.0cal/g, 오스테나이트 상변태에 필요한 에너지는 6.64cal/g이며, 흡열과 발열에너지 차로서 결정되는 net 에너지는 0.36cal/g로 아주 미소하게 나타났다. 이는 냉각시 상변태에 필요한 발열에너지와 가열시의 흡열에너지가 거의 변화없이 일치함을 나타낸다.

한편 마르텐사이트 개시온도(M_s)는 약 47°C이며, 역변태 온도구간을 약 52~67°C이다. Ni-Ti합금을 뇌동맥류 clip으로 사용할 경우 clip을 뇌내온도에서 오랜 시간동안 지속적으로 안정한 상태가 되어야 하며 제거할 때 가열온도가 생체조직에 영향이 미치지 않는 약 60°C 이하가 되어야 한다.¹⁰⁾ 본 실험에 사용된 wire의 역변태온도는 이 상한온도보다 조금 낮으므로 체내에 삽입시 체내조직에 큰 영향을 미치지 않을

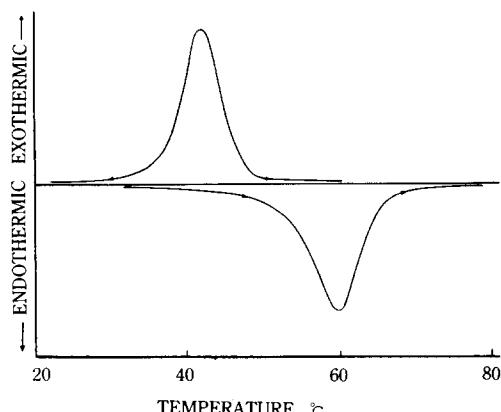


Fig. 5 The differential scanning calorimeter curves for Ni-Ti alloy of annealed at 500°C for 1hr.

Table 2. Summary of DSC analysis with Ni-Ti alloy

specimen	M_s (°C)	A_s (°C)	Endothermic energy ^a (ΔH end) cal/g	Endothermic energy ^a (ΔH exo) cal/g	Net energy ^b (ΔH net) cal/g
NiTi	47	52.5	6.64	7.0	0.36

$$a : \Delta H = [K'X R X A] / [W X S]$$

where, ΔH =Transition energy in cal/g

K' =Instrument calibration constant

R =Range sensitivity in mcal/sec in

A =Peak area in square cm

W =Sample weight in milligrams

S =Recorder chart speed in mm/sce

$$b : \text{Net energy} = \text{Endothermic energy} - \text{Exothermic energy}$$

것으로 판단된다. 추후 더 자세히 고찰할려고 하며, 본 시료는 T-EMT의 두 가지 종류중 class I($A_s > M_s$)에 속한다.¹¹⁾

그림 6은 실온(22°C)에서 X-선 회절 시험한 결과이다. CsCl형 격자구조를 갖는 B_2 상(모상)의 (110) _{B_2} peak는 거의 나타나지 않지만 단사정의 결정 구조를 갖는 (002) _{M} , (111) _{M} , (020) _{M} , (111) _{M} 의 마르텐사이트 peak 강도가 크게 검출되었다. 일반적으로 Ni-Ti합금의 변태거동을 살펴보면^{12~15)} 고온에서는 CsCl구조인 B_2 구조를 가지며, 저온에서는 무획산 변태에 의해 Monoclinic 혹은 Triclinic distorted $B19$ 구조의 마르텐사이트상만이 존재한다. 따라서 (110) _{B_2} peak가 거의 소멸되고 없으므로 실온은 본 시료의 M_f 온도 이하라는 것을 알 수 있다.

3.4 기계적인 거동

3.4.1 3점 굽힘시험에 의한 변형거동

Ni-Ti합금의 의탄성(PE)은 SME와 마찬가지로 T-EMT에 기인되고, SME와 PE는 용력부하 온도와의 상관관계에 의하여 결정되므로 SIM변태의 역변태가 변태의 탄성이 된다. 그러므로 온도 변화에 따라 재료의 Stiffness가 달라진다.^{16~18)}

그림 7은 500°C에 1시간 어닐링한 후 시험온도 T>

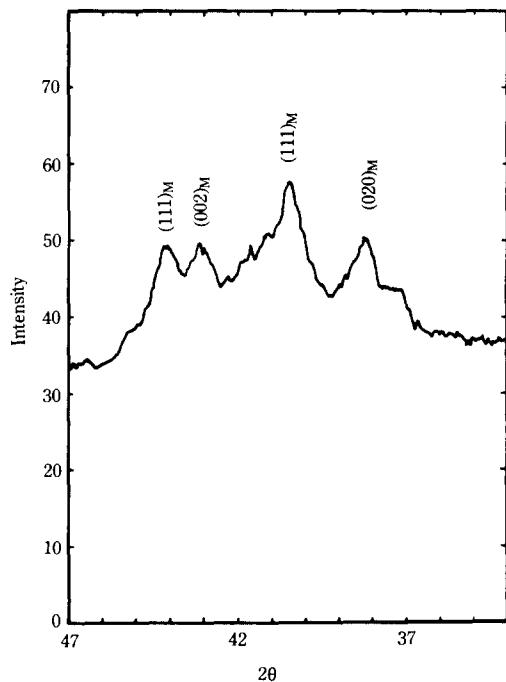


Fig. 6 The X-ray diffraction peaks of Ni-Ti alloy at room temperature(22°C) after annealed at 500°C for 1hr.

A_f 와 $T\langle M_f \rangle$ 에서 굽힘모우먼트와 굽힘각과의 관계를 나타낸다. A_f 이상인 70°C 에서 변형한 경우는 응력제거하면 원래의 상태로 회복되나, M_f 이하인 0°C 시험온도에서는 응력제거시 회복되지 않고 잔류변형이 더욱 크게 나타난다.

표 3에 3점굽힘시험에서 구한 elastic stiffness를 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 탄성율이 증가함을 알 수 있다.

그림 7에서와 같이 $T\langle M_f \rangle$ 의 온도에서는 모상이 마르텐사이트로 변태하는 온도로 잔류변형은 가열에 의해 소멸되고 SME가 나타난다. 그러나 $T\langle A_f \rangle$ 에 변형시 완전회복은 응력제거시 SIM에 의한 안정한 마르텐사이트가 불안정하게 되어 모상으로 역변태됨에 따라서 변태에 의해 생긴 변형이 완전히 소멸하는 변태의 탄성에 기인된다. 스테인레스강의 경우 stiffness에 비례하는 스프링속도는 Nitinol에 비하여 약 2배이지만 이는 스프링속도에만 의존한다.¹⁹⁾ 그러나

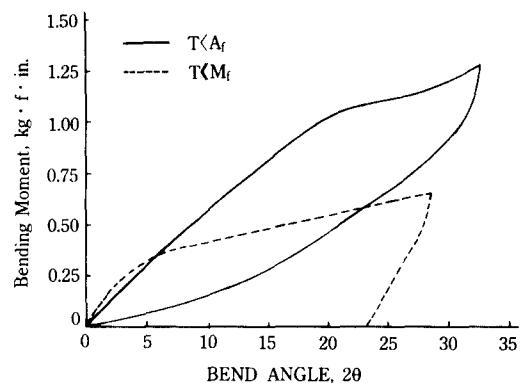


Fig. 7 The bending moment versus bending angle curves for Ni-Ti alloy.

Table 3. Summary of three point bend mechanical tests.

specimen	Test temperature (°C)	Elastic stiffness(E_s) Kg. f mm/degree
	$T\langle M_f \rangle$	0.656
$T\langle A_f \rangle$		1.283

a : $E_s = \Delta \text{bend moment} / \Delta \text{bend angle}$

where, bend moment = $P L_0 / 4$, P is the load (force) and L_0 is the span length (19mm)

Nitinol은 온도변화에 따라 변형에 의한 축적에너지도 변화하여 응력제거시 축적된 에너지가 방출됨에 따라 stiffness도 변화되는 재료이다. 그러므로 이를 치아에 응용시 Nitinol wire의 임상효율이 훨씬 양호할 것으로 사료된다. 또한 본 시료와 같은 Ni-Ti 합금은 변형에 의해 축적된 에너지를 응력제거시에 방출하므로 기계적 에너지의 저장재료로 각광 받을 수도 있겠다.

3-4-1 형상 회복도

표 4와 그림 8은 500°C 에 1시간 어닐링한 시료를 M_f 이하에서 변형한 후 A_f 이상으로 가열하여 역변태 할 때의 형상회복도를 나타낸 결과로서 굽힘각에 따른 회복의 변화를 나타낸다.

변형시킨 각을 θ_1 (Jig bend angle), 탄성에 의한 각을 θ_2 (spring back angle), A_f 온도 이상으로 가열시 나타나는 각을 θ_3 로 하여, spring back 회복량(elastic

Table 4. Summary of the bend recovery measurements.

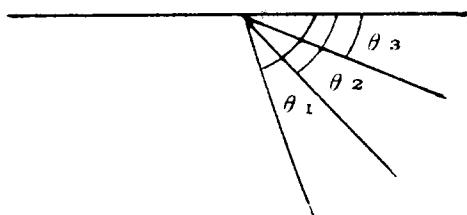
Jig bend angle(θ_1)	Spring back angle(θ_2)	After heating angle(θ_3)	Spring back recovery ^a (%)	Martensite recovery(%)	Total recovery ^b (%)
30	20	0.3	33.33	65.67	99
60	42	11.5	30	50.83	80.83
90	72	35.4	20	40.67	60.67

Notes : a : $\% = 100X[\theta_1 - \theta_2]/\theta_1$

b : $\% = 100X[\theta_1 - \theta_3]/\theta_1$

Total recovery = Thermal recovery + Elastic recovery

Symbols :



Where, θ_1 : Jig bend angle

θ_2 : Spring back angle

θ_3 : After heating angle

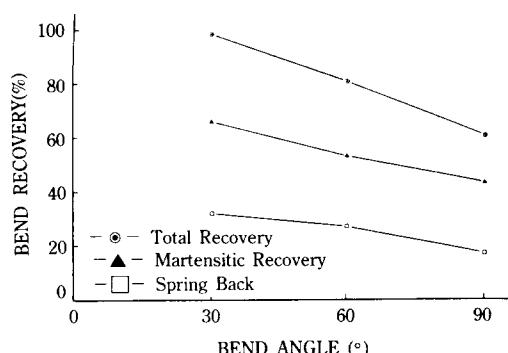


Fig. 8 Variation of bend recovery with bend angles of 30°, 60°, 90° after annealed at 500°C for 1 hr.

recovery)과 총회복량을 측정하였다. 그리고 마르텐 사이트 회복량(thermal recovery)은 총회복량과 탄성회복량과의 차로서 결정하였다.

회복율은 전반적으로 Jig굽힘각이 증가됨에 따라 감소하였으며, 30° Jig굽힘시험시 회복은 99%로 거의 100%에 가까운 형상회복을 나타낸다. 따라서 굽힘각의 증가에 따라 회복율이 감소하지만, 총회복에 따른 마르텐사이트 회복율은 굽힘각에 관계없이 거의 66%로 동일하게 나타남을 알 수 있다. 이는 어닐링한 재료에 다른 구조 변화가 더 발생하지 않는 한 기계적 에너지를 증가시키더라도 마르텐사이트 회복율이 70%이상은 일어나지 않음을 의미한다.

또한 그림 8에서와 같이 굽힘각의 증가에 따라 총회복량의 감소는 spring back에 의한 것 보다는 마르텐사이트 회복량에 더 크게 좌우된다는 것을 알 수 있다.

표 5는 굽힘각에 따른 실험적인 값과 소성이 발생하는 구역을 이론적으로 계산한 값을 나타낸다.

여기서 총회복율은 표 4의 실험값을 표시했다. 이론적으로 계산한 소성역은 우선 8% strain이 일어나는 부분까지를 탄성구역으로, 그 외 부분을 소성구역으로 설정하였다. 이렇게 유도한식을 표 5에 나타낸다. 이 결과에 의하면 완전회복이 발생하는 굽힘각

Table 5. A Summary of theoretical deformed zone calculations for Ni-Ti alloy.

Jig bend angle (°)	Outermost fiber strain ^a (8%strain)	Elastic portion (D)	Plastic area ^b (%)	Total (%)
30	7.45	All	—	99
60	11.44	± 0.70 D	19	80.83
90	13.85	± 0.58 D	31	60.67

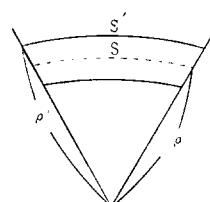
a : Outermost fiber strain(%) = $100X[\rho' - \rho]/\rho$

b : Plastic are(%) = $\frac{r^2(\sin^{-1}(1-d^2)^{\frac{1}{2}} - d(1-d^2)^{\frac{1}{2}})}{\pi r^2/2}$

where, d = elastic portion

r = radius

D = diameter



30°에서는 이론값으로도 가역소성 범위인 8% strain에 속하기 때문에²⁰⁾ 두 값이 잘 일치하고 있다. 8% strain이상인 굽힘각 60°경우에도 서로 잘 일치되고 있다. 그러나 굽힘각 90°인 경우에는 두값에 약간의 차이가 나타난다. 이는 재료가 받은 에너지가 커서 임계량을 초과한 일부분이 소성으로 되어 얼마만큼 회복이 일어나지 않기 때문이라 사료된다. 그러나 두 값이 거의 유사하게 나타난다. 이론값에서도 굽힘각이 증가될수록 탄성구역은 점차 좁아지고 소성구역은 넓어짐을 볼 수 있다. 따라서 이론적인 계산에 의해서 직접 실험을 하지 않더라도 Ni-Ti합금의 총회복량을 충분히 예측할 수 있음을 알았다.

그림 9는 500°C 시효에 따라 60°의 굽힘각도로 형상회복도를 고찰한 것이다. 시효에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타낸다.

Guo등은²¹⁾ 형상기억효과에 미치는 인자로서 i) 조성의 영향 ii) 전변형(predeformation)의 영향 iii) 열처리의 영향으로 구분하였다. 이 중 Ni-Ti합금의 형상회복 거동에 가장 큰 영향을 주는 인자는 열처리이다. 시효온도 증가에 따라 회복은 증가하지만 500°C 전후에서 점차 감소되고, 시효가 진행됨에 따라 또한 감소된다고 한다. 이는 본 연구결과와 일치하고 있다. 이와같이 회복량의 감소는 시효에 따라 모상과 표면응력, 중간상의 성장과 더불어 중간상의 정합성 소멸이 기억성질에 나쁜 영향을 미치게 되므로 감소한다고 사료된다. 즉 어널링한 상태보다 감소

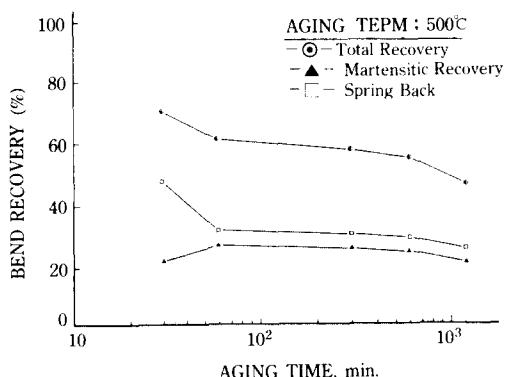


Fig. 9 Variation of bend recovery as a function of aging time for Ni-Ti alloy aged at 500°C after solution treated at 950°C for 30 min.

하는 이유에도 연관이 된다. 따라서 어널링한 경우는 마르텐사이트 회복이, 시효를 한 경우는 spring back이 더 크게 좌우됨을 알 수 있다.

한편 시효의 경우 총회복에 따른 마르滕사이트 회복율은 석출이 어느정도 진행된 후에는 시효시간에 관계없이 거의 46%로 나타난다. 이는 본 합금의 시효에 의한 마르滕사이트 회복율은 50%이상은, 일어나지 않음을 나타낸다.

따라서 우수한 일방향 기억능을 얻기 위하여 장시간 시효할 필요가 없음을 알 수 있다.

4. 결 론

생체 삽입용으로 사용되는 Ni-Ti합금의 시효특성을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 500°C에 시효한 경우 초기 시효경화 속도가 빠르며, 체내의 조건과 유사한 37°C saline 용액에 90일간 시효한 경우 약간 감소하나 큰 변화는 없었으며, 육안관찰 결과 표면변색은 거의 볼 수 없었다.

2) M_f~A_f온도까지 증가됨에 따라 탄성율은 증가하였으며, A_f 이상에서 변태의탄성이 나타난다.

3) 회복율은 시효 및 굽힘각이 증가됨에 따라 감소되었으며, 각각 마르滕사이트 회복과 spring back에 더 크게 좌우된다. 또한 총회복율에 대한 마르滕사이트 회복율은 어널링한 경우는 약 66%, 시효는 약 46%이상은 발생되지 않았다.

4) 8%이하의 outermost fiber strain에서는 완전히 회복되며, 실제 회복량을 이론식으로 충분히 예측할 수 있었다.

사의 : 본 연구는 산학협동재단 연구지원비에 의해 수행 된 것으로 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) R. H. Rose, E. L. Radin, and I. L. Paul : Tech. Rev., 76 (1974) 32
- 2) J. B. Park ; "Biomaterials Science and Engineering", Plenum Press, NY, (1984) 193
- 3) J. H. Lee, J. B. Park, G. F. Andreasen and R.

- S. Lakes : J. Biomed. Mater. Res., 22 (1988) 573
- 4) M. Miyangi ; Bulletin of JIM, 24 (1985) 69
- 5) C. M. Wayman : Bulletin of JIM., 19 (1980) 323
- 6) W. B. Cross, A. H. Kariotis and F. J. Stimler : NASA CR-1433, Sept. (1969).
- 7) H. C. Tong and C. M. Wayman : Scr. Metall., 8 (1974) 93
- 8) 守護嘉朗, 山内清, 宮川量, 本間敏夫, 東北大學選研棄報, 38, 11 (1982).
- 9) 守護嘉朗, 張崎昇治, 本間敏夫, 日本金屬學會講演概要, 4, 89 (1983).
- 10) 試律信彦, 岩決隆, 本間敏夫, 東北大學選鑄製鍊研究所 34, (1978).
- 11) H. C. Tong and C. M. Wayman : Acta Metall., 22 (1974) 887
- 12) F. E. Wang, B. F. Desavage, W. J. Buehler and W. R. Holster, J. Appl. Phys., 39, 2166 (1968).
- 13) F. E. Wang, and W. J. Buehler, Appl. Phys. Lett., 21, 105 (1972).
- 14) F. E. Wang, S. J. Pickart and H. J. Alperin, J. Appl. Phys., 43, (1972) 97.
- 15) H. C. Tong and C. M. Wayman, Acta Met., 22 (1974) 887.
- 16) T. Saburi and S. Nenno : Proc. Int. Solid-Solid Phase Transformations, Pittsburg, (1981) 1455
- 17) K. Otsuka and K. Shimizu : Metal Forum, 4 (1981) 142
- 18) K. Miyazaki, K. Otsuka and Y. Suzuki : Scr. Metall., 15 (1981) 287.
- 19) G. F. Andreasen and R. E. Morrow : Am. J. Orthodon., 73 (1978) 142
- 20) J. L. Everhart : "Engineering Properties of Nickel and Nikel Alloys", Plenum Press, NY, (1971) 213
- 21) J. F. Guo and P. Li : Proc. Int. Cong. on Martensitic Transformations (ICOMAT), (1986) 1059.