B2 化合物の電子照射誘起固相アモルファス化現象[†]

永瀬 丈嗣* 佐々木 淳志** 滝澤 和也**
安田 弘行** 寺井 智之** 福田 隆**
掛下 知行** 譯田 真人*** 渋谷 陽二****
保田 英洋***** 森 博太郎*****

MeV Electron Irradiation Induced Solid-State Amorphization (SSA) in B2 Intermetallic Compounds

by

Takeshi NAGASE*, Atsushi SASAKI**, Kazuya TAKIZAWA**, Hiroyuki YASUDA**,
Tomoyuki TERAII**, Takashi FUKUDA**, Tomoyuki KAKESHITA**, Masato WAKEDA***,
Yoji SHIBUTANI****, Hidehiro YASUDA***** and Hirotarō MORI*****

MeV electron irradiation induced Solid-State Amorphization (SSA) in B2 intermetallic compounds was investigated by High Voltage Electron Microscopy (HVEM) and Molecular Dynamics (MD) simulation focusing on the relationship between the SSA tendency and martensite (MS) transformation. There is no relationship between the SSA tendency and the structure of compounds, however, an unique feature of SSA tendency was found in B2 intermetallic compounds; intermetallic compounds which show MS transformation has a tendency to exhibit SSA.

Key words: Solid-State Amorphization (SSA), Electron irradiation, Martensite transformation, Amorphous, Metallic glass

1 緒言

多くの金属間化合物は、フレンケルペアの導入だけで容易に固相アモルファス化 (Solid-State Amorphization, SSA) することが知られている。¹⁾ MeV 電子照射による固相アモルファス化に関する系統的な実験研究¹⁾および理論研究²⁾によって、この現象が材料において普遍的におこる一般的な現象であることが明らかとなっている。Okamoto らは、カウツマンパラドックスを考慮し、固相アモルファス化を理想ガラス転移温度 (Ideal glass transition temperature, T_K) 以下における機械的融解 (Mechanical Melting) 現象であると考え、Generalized Lindemann Melting (GLM) Criterion を提唱した。²⁾

近年、Bulk Metallic Glass (BMG) が開発され、その工学的応用と同時にガラス転移 (Glass-to-Liquid transition) の研究が進展している。現実には観察されるガラス転移は一次の相転移であるが、二次で発現すれば理想ガラス (Ideal glass) 状態を経由すると考えられる。固相アモルファス化すなわち結晶→ガラス転移 (Crystal-to-Glass

transition) の場合も、二次の相転移で発現すれば理想ガラスが形成される。ガラス転移・固相アモルファス化は一次相転移であるが、いずれも二次的に発現すれば理想ガラス状態を経るという共通点を考えると、この両者には大きな相関が存在する。固相アモルファス化現象の解明は、ガラス転移・理想ガラスの根源を明らかにすることにつながり、結果としてバルク金属ガラスの開発および材料科学に大きく貢献する。そこで本研究では、固相アモルファス化現象の中でも、実験的に最も二次に近い形で相転移を誘起できると考えられる高圧電子顕微鏡-MeV 電子照射法²⁾に注目し、MeV 電子照射誘起固相アモルファス化現象の未解明点である、B2 化合物における固相アモルファス化発現とマルテンサイト変態の相関関係について調べた。

2 実験方法・計算方法

照射に用いた TiNi および Ti (Ni, Fe) 合金インゴットは、純金属を所定の組成になるよう秤量し、アーク溶解法により作製した。照射用試料は、このインゴットある

[†] 原稿受理 平成 24 年 6 月 27 日 Received June 27, 2012 ©2013 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘, Res. Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka Univ., Mihoga-oka, Ibaraki, 567-0047

** 大阪大学大学院工学研究科 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘, Division of Materials and Manufacturing Sci., Graduate School of Eng., Osaka Univ., Yamada-oka, Suita, 565-0871

*** 正会員 大阪大学大学院基礎工学研究科 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町, Dept. of Mechanical Sci. and Bioengineering, Graduate School of Eng. Sci., Osaka Univ., Machikaneyama-cho, Toyonaka, 560-8531

**** 正会員 大阪大学大学院工学研究科 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘, Dept. of Mechanical Eng., Graduate School of Eng., Osaka Univ., Yamada-oka, Suita, 565-0871

***** 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘, Res. Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka Univ., Mihoga-oka, Ibaraki, 567-0047

いは単ロール液体急冷法により得られた薄体を溶体化熱処理して作製した。電子顕微鏡用試料は、過塩素酸-酢酸溶液を用いた電解研磨法により、288Kにて作製した。MeV 電子照射は、大阪大学超高压電子顕微鏡 Hitachi H-3000 を用い、加速電圧 2.0MV、照射温度 103 ~ 298K、ドーズレート $10^{24}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ オーダーで行った。照射に伴う構造変化は、超高压電子顕微鏡その場観察法により、イメージングプレートにて記録した。

分子動力学計算は、G-EAM (Generalized Embedded Atom Method) ポテンシャル³⁾を用いて、NTP アンサンブルにて計算をおこなった。温度 T は速度スケリング、圧力 P は Parrinello-Rahman 法を用いて一定に保った。MeV 電子照射効果は、フレンケルペアの導入によって近似し、Devanathan, Lam らによって提案された方法^{4)~6)}に準じて行った。欠陥導入頻度は $2 \times 10^4\text{s}$ とした。照射に伴う構造変化は、[001] 原子投影図、マルチスライス法を用い MacTempas⁷⁾にて計算した電子線回折像、および動径分布関数により評価した。シミュレーションに用いた計算セルは、C16-Zr₂Ni 化合物では Ni-256 原子、Zr-512 原子、B2-TiNi では Ni-729 原子、Ti-729 原子とした。なお、計算法の詳細は、文献 8)に記載されている。

3 結果と考察

3・1 固相アモルファス化と結晶構造およびマルテンサイト変態との関係

B2 化合物は、Bcc 構造を基本とした規則化合物であり、極めて単純な構造を有する。Fig. 1 に、B2 化合物の模式図を示す。B2 構造を形成する A サイト原子と B サイト原子は、再近接原子の関係が常に A-B となるように原子が規則配列している。Matzke らは、15 種類の金属酸化物におけるイオン照射誘起アモルファス化のデータをもとに、立方晶系以外の構造をもつ化合物がアモルファス化しやすいという「結晶構造クライテリア」を提唱した。⁹⁾結晶構造クライテリアに従えば、立方晶系化合物、とくに単純な構造を有する B2 化合物におけるアモルファス化発現は困難であると推測される。しかし、B2-TiNi における MeV 電子照射誘起固相アモルファス化の発見^{10), 11)}および系統的な実験データ整理¹⁾により、この結晶構造クライテリアでは、固相アモルファス化発現を説明できないことが明らかとなっている。Fig. 2 に、現在まで得られてきた二元系化合物実験データベース^{12), 13)}をもとに作成した MeV 電子照射誘起アモルファス化傾向を示す。Fig. 2 上段は結晶系、下段は Bravais 結晶系で整理したアモルファス化発現の有無と結晶構造の関係のヒストグラム図をしている。固相アモルファス化の発現と結晶構造の間に相関関係は認められない。

しかし、B2 化合物に限って整理すると、B2 化合物における固相アモルファス化に一つの特徴を見出すことができる。Table 1 に、二元系 B2 化合物における MeV 電子照射誘起アモルファス化発現の有無を示す。マルテンサイト変態の発現が報告されている B2-TiNi, B2-ZrCu はアモルファス化が発現するが、マルテンサイト変態が発現しない B2-FeAl, B2-TiFe などではアモルファス化が

Fig. 1 Schematic illustration of B2 structure.

Fig. 2 Relationship between the occurrence of solid state amorphization under the irradiation and crystal structure.

Table 1 Experimental database of the occurrence of MeV electron irradiation induced amorphization and martensite transformation in binary B2 compounds.

Compounds	Amorphization	Martensite transition
TiNi	Yes	Yes
ZrCu	Yes	Yes
NiAl	No	(Yes, Ni ₆₅ Al ₃₅)
TiCo	No	No
TiFe	No	No
FeAl	No	No

発現しない。B2-NiAl は、Ni₅₀Al₅₀ 組成から大きくずれた Ni_{63.2}Al_{36.8} 組成域付近でマルテンサイト相が形成する化合物であり、¹⁴⁾マルテンサイト変態の発現しない Ni₅₀Al₅₀ でのアモルファス化発現は確認されていない。照射誘起アモルファス化データベースは、B2 化合物において、マルテンサイト変態の発現と固相アモルファス化の間に相関が存在する可能性がある、すなわち、マルテンサイト変態を発現する B2 化合物では、アモルファス化が発現しやすい傾向が存在する可能性があることを示唆している。マルテンサイト変態と固相アモルファス化の関連に関して、Ti-Ni 合金における強加工誘起アモルファス化、¹⁵⁾Spontaneous Vitrification (SV)¹⁶⁾においてそれぞれその可能性が示唆されているが、系統的实验に基いた報告例はない。本研究により、系統的实验データベースが整理されている電

子照射誘起アモルファス化現象において、両者の相関関係の存在が示唆された。

3・2 B2-Ti₅₀Ni_{50-x}Fe_x 化合物の固相アモルファス化

B2 化合物におけるアモルファス化発現とマルテンサイト変態の関連性を定量的に評価するため、B2-Ti₅₀Ni_{50-x}Fe_x 化合物の固相アモルファス化発現に必要な電子照射量の Fe 濃度依存性について調べた。その結果を Fig. 3 に示す。なお 298K におけるドースレートは $6.0 \times 10^{24} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、103K におけるそれは $1.7 \times 10^{24} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ である。Ti (Ni, Fe) 化合物は、Ni 元素を Fe で置換することにより、マルテンサイト変態の特性温度が低下し、¹⁸⁾TiFe ではマルテンサイト変態を発現しなくなる。すなわち、Ti (Ni, Fe) 化合物は、Fe 組成の制御により B2 化合物のマルテンサイト変態発現傾向を系統的に制御することが可能である。Fig. 3 は、103K および 298K いずれの温度においても、Fe 濃度の増加(すなわちマルテンサイト変態の抑制)にともない、アモルファス化に必要な照射量は増加することを示している。この結果は、B2 化合物において、マルテンサイト変態発現傾向と固相アモルファス化発現傾向には、正の相関があることを定量的に示している。

3・3 B2-TiNi 化合物の照射誘起構造変化— MD シミュレーション

B2-TiNi 化合物は、電子照射^{10), 11)}のみだけではなく、イオン照射¹⁹⁾メカニカルアロイング²⁰⁾ショットピーニング²¹⁾圧延^{22), 23)}ハイプレッシャーレーション²⁴⁾などによって、容易にアモルファス化する。B2-TiNi のアモルファス化メカニズムを原子尺度の観点から考察するために、B2-TiNi と、MD 計算によって照射誘起アモルファス化の再現が可能な C16-Zr₂Ni⁸⁾の、フレンケルペア導入にともなう構造変化を比較した。

Fig. 4 に、1dpa のフレンケルペア導入に伴う C16-Zr₂Ni (a) と B2-TiNi (b) の [001] 原子投影図および電子図形の変化を示す。G-EAM ポテンシャルを用いた結晶において、C16-Zr₂Ni はいずれの温度においてもアモルファス化が発現した。一方、B2-TiNi では、照射後も結晶構造が維持されていることが原子投影図および電子回折図形の両面から確認できる。電子回折図形では、基本格子反射は維持されたが、インデックス A で示す規則格子反射は照射により消滅した。この結果は、B2-TiNi は、

Fig. 3 Fe content and temperature dependence for the total dose required for the occurrence of MeV electron irradiation induced amorphization in B2 Ti (Ni, Fe) compounds. Index MS means martensite phase.

Fig. 4 Change in [001] atomic projection and electron diffraction pattern of C16-Zr₂Ni and B2-TiNi by 1dpa Frenkel pair introduction. (a) C16-Zr₂Ni, (b) B2-TiNi

C16-Zr₂Ni がアモルファス化する程度のドースレートでは、化学的不規則化が進行するのみで、アモルファス化しないことを示している。

B2-TiNi におけるフレンケルペア導入効果についてより詳細に検討するため、照射初期における構造変化を詳細に調べた。その結果を Fig. 5 に示す。アモルファス化

Fig. 5 Change in [001] atomic projection and electron diffraction pattern of C16-Zr₂Ni and B2-TiNi during a Frenkel pair introduction at 160K. (a) C16-Zr₂Ni, (b) B2-TiNi

が発現する C16-Zr₂Ni (a) では, インデックス A で示す原子配列が乱れた部分の拡大によって, 急速にアモルファス化が進行した. 一方, B2-TiNi (b) では, 幾何学的に原子配列が乱れた領域の熱回復が観察された (インデックス B). また, インデックス C で示すように, C16-Zr₂Ni では観察されない {110} 面の原子配置の乱れ, すなわち特定面の原子配列の幾何学的な乱れが観察された. この特定面の原子配列乱れ (インデックス C) も, インデックス B で示す領域と同様, 熱回復する様子が観察された. 電子回折像では, インデックス D で示すように, 照射初期において規則格子反射が消滅していた. この結果は, B2-TiNi は, 照射による欠陥導入とその熱回復により, 容易に化学的不規則化するが, 幾何学的な不規則化はアモルファス化発現まで進行せず, 結果として結晶構造が維持されることを示している.

高压電子顕微鏡による実験研究では, B2-TiNi は照射により容易にアモルファス化し, またアモルファス化に必要な電子照射量も C16-Zr₂Ni と比べ大きな差はない.^{10), 11), 17), 25)} 一方, MD シミュレーションにおいては, B2-TiNi はアモルファス化しなかった. この結果は, G-EAM ポテンシャルを用いた B2-TiNi 化合物結晶では, 電子照射誘起アモルファス化の再現が難しいことを示している. 実験結果と MD 計算結果の相違の原因については, 3・4 節にて後述する.

3・4 B2-Ti (Ni, Fe) 化合物の照射誘起構造変化-高压電子顕微鏡 MeV 電子照射実験

B2-TiNi がなぜ固相アモルファス化しやすいかを明らかにするためには, 固相アモルファス化とマルテンサイト変態の関連性を解明する必要がある. 本研究では, マルテンサイト変態に関連した散漫散乱スポットが出現する B2-Ti (Ni, Fe) 化合物に注目し, 照射に伴う散漫散乱の変化を実験的に調べることで, 両者の関連性の解明を試みた. 一般に, マルテンサイト変態は, 特定面における格子軟化すなわちフォノンのソフトニングと大きな関連性がある. B2-Ti₅₀Ni_{50-x}Fe_x 化合物では, この格子軟化現象は電子回折図形における散漫散乱の出現と対応している.¹⁸⁾ 従って, 照射に伴う散漫散乱の変化を調べることで, 固相アモルファス化に伴う格子軟化現象を評価することが可能であると考えられる. またマルテンサイト変態と固相アモルファス化それぞれの場合における散漫散乱の変化挙動を比較することにより, その両者の関連性を, 「格子軟化」の観点から統一的に明らかにすることが可能となると考えられる.¹⁷⁾

Fig. 6 に, B2-Ti₅₀Ni₄₈Fe₂ の照射誘起アモルファス化その場観察結果を示す. 照射前 (a) において, 電子回折図形では, 基本格子反射に加え, インデックス A で示す規則格子反射, B および C で示す散漫散乱に起因すると考えられる強度極大が観察された. 30s 照射後 (b), アモルファス化に起因するハローリングの出現が見られた. 規則格子反射 A の強度は低下しており, これは化学的不規則化の進行に対応している. 散漫散乱に注目すると, インデックス B で示したものは消滅したが, C の消滅は見

Fig. 6 Change in BF images and SAED patterns of B2-Ti₅₀Ni₄₈Fe₂ intermetallic compounds during 2.0MeV electron irradiation at 298K. (a) before irradiation, (b) 30s, (c) 180s, (d) 1.8×10^3 s

られなかった. 180s 照射後 (c), 規則格子反射 A はほぼ消滅した. この段階において, 散漫散乱 C は消滅せず, また C に重複したストリークの出現が観察された. このストリークは, 基本格子反射と重複していなかった. 1.8×10^3 s 照射後 (d), かなりアモルファス化が進行した状態であっても, 散漫散乱 C とこれに重複するストリークの存在が確認された. 照射下で観察された散漫散乱の変化は, 温度変化に伴って誘起されるマルテンサイト変態に起因した散漫散乱の変化と異なっていた. 照射実験結果は, 照射に伴う結晶の格子軟化挙動がマルテンサイト変態のそれと異なる, すなわち格子軟化挙動が両者の間で異なることを示唆している. 以上の結果より両者の関連性を推測すると, 特定面における異方的な格子軟化を伴うマルテンサイト変態と, 等方的な格子軟化を伴う固相アモルファス化の間には, とともに「格子軟化を伴う相転移である」という共通点が存在し, 格子軟化を伴う相転移が発現しやすい化合物では固相アモルファス化が発現しやすい, という「格子軟化」を介した関連性が存在する可能性があることなどが考えられるが, 本実験結果のみからは, この両者の関連性を, 統一的に解釈すること

はできない。今後は[111]方位など、他の散漫散乱の観察が可能な方位からの照射実験により、両者の関連性が明らかとなる可能性があると考えられる。

MD計算では、照射誘起アモルファス化挙動が再現されなかった。この理由の一つとして、G-EAMポテンシャルでは、B2-TiNiのマルテンサイト変態を再現できないことが原因の一つではないかと考えられる。すなわち、B2-TiNiのアモルファス化がマルテンサイト変態と関連性があり、照射に伴う欠陥の導入とその熱回復過程にB2-TiNiのマルテンサイト変態が関与することが、この化合物のアモルファス化の要因であると考えれば、マルテンサイト変態を再現できないポテンシャルを用いたMD計算においてB2-TiNiのアモルファス化が再現できないことが説明できると考えられる。今後、マルテンサイト変態を再現できるポテンシャルを用いた、MD計算の必要性があると考えられる。

4 結 言

固相アモルファス化現象は、結晶の相安定性の指標としてだけではなく、ガラス転移・理想ガラス転移と直結する現象であるためバルク金属ガラスの開発および材料科学にとって極めて重要である。本研究では、固相アモルファス化現象の未解明点について研究を行った。得られた知見は以下のとおりである。

(1) 固相アモルファス化の発現は結晶構造では整理できない。B2化合物に注目すると、固相アモルファス化発現とマルテンサイト変態発現の間には、相関関係が認められる。

(2) マルテンサイト変態を再現できないG-EAMポテンシャルを用いたB2-TiNiは、C16-Zr₂Niがアモルファス化する程度のフレネルペア導入頻度ではアモルファス化せず、化学的不規則化が進行するのみである。マルテンサイト変態を再現できるポテンシャルを用いたMD計算が、マルテンサイト変態と固相アモルファス化の関係を明らかとするために重要と考えられる。

(3) B2-Ti₅₀Ni₄₈Fe₂化合物の照射誘起アモルファス化に伴う散漫散乱の変化を明らかとした。高圧電子顕微鏡法によるB2-Ti(Ni, Fe)化合物における照射誘起アモルファス化その場観察により、マルテンサイト変態と固相アモルファス化の関係を明らかとする極めて有効な手法であると言える。

本研究は、研究拠点形成費補助金グローバルCOEプログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」(大阪大学)の研究費支援のもとに実施されました。

参 考 文 献

- 1) H. Mori, "Current topics in amorphous materials", Y. Sakurai, Y. Hamakawa, T. Masumoto, K. Shirae and K. Suzuki (Eds.), Physics and Technology, Amsterdam, Elsevier Science Publishers, p.120 (1997).
- 2) P. R. Okamoto, N. Q. Lam and L. E. Rehn, "Physics of crystal-to-glass transformations", H. Ehrenreich, F. Spaepen (Eds.), Solid State Physics, San Diego, Vol.52 (1999) Academic Press.
- 3) X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson, D. J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A. K. Petford-Long, G. D. W. Smith, P. H. Clifton, R. L. Martens and T. F. Kelly, "Atomic Scale Structure of sputtered metal multilayers", Acta Mater. Vol.49, pp.4005-4015 (2001).
- 4) R. Devanathan, N. Q. Lam, P. R. Okamoto and M. Meshii, "Molecular-dynamics simulation of electron-irradiation-induced amorphization of NiZr₂", Phys. Rev. B, Vol.48, pp.42-51 (1993).
- 5) N. Q. Lam, P. R. Okamoto, M. J. Sabochick and R. Devanathan, "Radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in intermetallic compounds of the Cu-Ti alloy system", J. of Alloys and Compounds. Vol.194, pp.429-437 (1993).
- 6) N. Q. Lam, P. R. Okamoto and M. Li, "Disorder-induced amorphization", J. of Nucl. Mater., Vol.251, pp.89-97 (1997).
- 7) MACTEMPAS, <http://www.totalresolution.com/>
- 8) T. Nagase, K. Takizawa, M. Wakeda, Y. Shibutani and Y. Umakoshi, "Electron-irradiation-induced solid-state amorphization caused by thermal relaxation of lattice defects", Intermetallics, Vol.18, pp.441-450 (2010).
- 9) H. Matzke and J. L. Whittton, "Ion-Bombardment-Induced Radiation Damage in Some Ceramics and Ionic Crystals : Determined by Electron Diffraction and Gas Release Measurements", Can. J. Phys. Vol.44, pp.995-1010 (1966).
- 10) H. Mori and H. Fujita, "Temperature Dependence of Electron-Irradiation Induced Amorphization of NiTi Alloys", Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) L494.
- 11) G. Thomas, H. Mori, H. Fujita and R. Sinclair, "Electron irradiation induced crystalline amorphous transitions in Ni-Ti alloys", Scripta Mater. Vol.16, pp.589-592 (1982).
- 12) T. Nagase, A. Nino and Y. Umakoshi, "Microstructure observation using MeV-electron-irradiation-induced amorphization", J. Alloys Compd. Vol.509S, pp.S202-S205 (2011).
- 13) T. Nagase, "Advanced materials design by irradiation of high energy particles", T. Kakeshita (Ed.), Progress in Advanced Structural and Functional Materials Design, Springer, pp.137-135 (2012).
- 14) K. Enami, S. Nenno and K. Shimizu, "Crystal Structure and Internal Twins of the Ni-36.8 at % Al Martensite", Mater. Trans., JIM, Vol.14, pp.161-165 (1973).
- 15) J. C. Ewert, I. Bohm, R. Peter and F. Haider, "The role of the martensite transformation for the mechanical amorphization of NiTi", Acta Mater., Vol.45, pp.2197-2206 (1997).
- 16) Ch. Wirz, A. Blatter, N. Baltzer and M. von Allen., "Transformations preceding amorphization in Cr-Ti and Cr-Ti-Fe β phases", Phys. Rev. B, Vol.42, pp.6993-7001 (1990).
- 17) T. Nagase, A. Sasaki, H. Y. Yasuda, H. Mori, T. Terai and T. Kakeshita, "Stability of B2 phase in TieNieFe alloys against MeV electron-irradiation-induced solid-state amorphization and martensite transformation", Intermetallics, Vol.19, pp.1313-1318 (2011).
- 18) M. S. Choi, T. Fukuda and T. Kakeshita, "Anomalies in

- resistivity, magnetic susceptibility and specific heat in iron-doped Ti-Ni shape memory alloys”, *Scripta Mater.*, Vol.53, pp.869-873 (2005) .
- 19) P. Moine and C. Jaouen, “Ion beam induced amorphization in the intermetallic compounds NiTi and NiAl”, *J. of Alloys and Compounds*, Vol.194, 373-380 (1993).
 - 20) T. Itsukaichi, S. Ohura, J. G. Cabanas-Moreno, M. Umemoto and I. Okane, “Characterization and Consolidation of Mechanically Alloyed 50Ni-50Ti(at %) Powder Mixtures”, *Mater. Sci. Technol*, Vol.9, pp.799-804 (1993).
 - 21) D. M. Grant, S. M. Green and J. V. Wood, “The surface performance of shot peened and ion implanted NiTi shape memory alloy”, *Acta Metall. Mater.* Vol.43, pp.1045-1051 (1995).
 - 22) J. Koike, D. M. Parkin and M. Nastasi, “The role of shear instability in amorphization of cold-rolled NiTi”, *Phil. Mag. Lett.* Vol.62, pp.257-264 (1990).
 - 23) J. Koike, D. M. Parkin and M. Nastasi, “Crystal-to-amorphous transformation of NiTi induced by cold rolling”, *J. Mater. Res.*, Vol.5, pp.1414-1418 (1990).
 - 24) A. V. Sergueeva, C. Song, R. Z. Valiev and A. K. Mukherjee, “Structure and properties of amorphous and nanocrystalline NiTi prepared by severe plastic deformation and annealing”, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol.339, pp.159-165 (2003).
 - 25) T. Nagase, K. Takizawa, M. Nakamura, H. Mori and Y. Umakoshi, “Amorphization and subsequent crystallization in $Zr_{66.7}Ni_{33.3}$ alloy under MeV electron irradiation”, *J. of Phys., Conf. Series*, Vol.165, pp.012075-1-012075-6 (2009).