

Ti-Ni-Pt 急冷凝固リボン材のマルテンサイト 変態挙動と形状記憶特性

稲 邑 朋 也¹ 高 橋 洋 平^{1,*} 細 田 秀 樹¹ 若 島 健 司¹
永 瀬 丈 嗣² 中 野 貴 由² 馬 越 佑 吉² 宮 崎 修 一³

¹東京工業大学精密工学研究所

²大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

³筑波大学物質工学系

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 8 (2005), pp. 628-633

Special Issue on Smart Materials

© 2005 The Japan Institute of Metals

Martensitic Transformation Behavior and Shape Memory Properties of Ti-Ni-Pt Melt Spun Ribbon

Tomonari Inamura¹, Yohei Takahashi^{1,*}, Hideki Hosoda¹, Kenji Wakashima¹,
Takeshi Nagase², Takayoshi Nakano², Yukichi Umakoshi² and Shuichi Miyazaki³

¹Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 226-8503

²Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871

³Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573

Martensitic transformation behavior and shape memory properties of Ti₅₀Ni₄₀Pt₁₀ (TiNiPt) melt-spun ribbons fabricated by a single roll melt-spinning technique were characterized. The constituent phases of the as-spun ribbon were B2 (parent phase) and B19 (martensite phase) at room temperature. The B2-B19 martensitic transformation temperatures of the as-spun ribbon were 100 K higher than those of the bulk-material with the same chemical composition. The martensitic transformation temperatures of the as-spun ribbon were decreased with increasing the temperature of the heat-treatment made after the melt-spinning. As-spun ribbon and the heat-treated ribbons exhibited shape recovery by heating and/or pseudoelasticity. The martensitic transformation temperatures determined from the temperature dependence of the 0.2% flow stress of the pseudoelastic deformation were in good agreement with those of B2-B19 martensitic transformation determined by DSC. It was confirmed that the observed shape recovery and pseudoelasticity are shape memory effect and superelasticity, respectively, due to the B2-B19 martensitic transformation.

(Received May 12, 2005; Accepted May 24, 2005)

Keywords: high temperature shape memory alloy, rapid solidification, melt spinning, superelasticity, shape memory effect

1. 緒 言

Ti-Ni 合金は B2(立方晶)-B19'(単斜晶)相間の熱弾性型マルテンサイト変態を有し、マルテンサイト変態温度(M_s)と試験温度の関係により形状記憶効果や超弾性を示す¹⁾。形状記憶合金の形状回復温度は合金の逆マルテンサイト変態温度によって決定されるが、Ti-Ni 2 元系合金の M_s は最大 400 K 程度であるために、それ以上の温度では形状記憶効果を利用することはできない。そこで、形状記憶合金の利用温度範囲をより広げるために、Ti-Ni 二元系合金よりも高い M_s を有し、水の沸点以上で利用できる高温用形状記憶合金の開発が望まれている。

Ti-Ni 2 元系合金の M_s に及ぼす第三元素添加の影響につ

いては多くの研究があり、Co, Fe, Mn, Cr や V を初めとする多くの添加元素は M_s を低下させることが知られている²⁻⁵⁾。一方、 M_s を上昇させる添加元素については、Hf や Zr, および Pd, Au, Pt などの白金族元素において報告されているに過ぎない⁶⁻⁸⁾。特に Pt については、TiPt 二元系合金の M_s は 1300 K に達する高温形状記憶合金であり⁹⁻¹¹⁾、TiNi への白金族元素の添加により M_s が大きく上昇することが期待された。そこで我々は、Ti-Ni に種々の第三元素を添加し、相安定性、変態温度や機械的性質を調べた¹²⁻¹⁶⁾。その結果、Ti-Ni の M_s を添加量 1 mol% 当たり約 27 K 上昇させること、また、TiNi-TiPt 擬二元系合金は良好な形状記憶効果を示すだけでなく、Pt 添加量が約 20% 程度までならば延性的な変形挙動を示し、高温形状記憶合金として有望であることを明らかにした^{15,16)}。

第三元素を添加した TiNi 合金は通常難加工性材料であり、圧延加工により薄板を作製することが困難である。この

* 東京工業大学大学院生(現 中尾・伊藤特許事務所)(Graduate Student, Tokyo Institute of Technology)

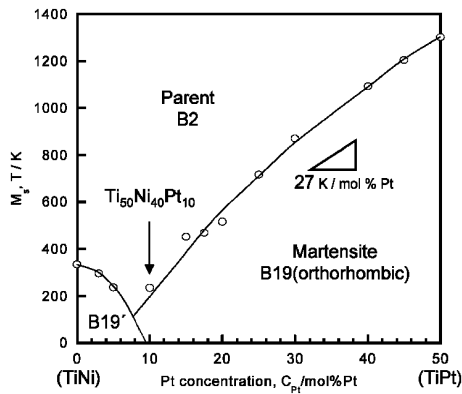


Fig. 1 M_s of TiNi-TiPt pseudobinary alloys fabricated by hot-forging¹³⁾.

ような合金の薄板作製では、単ロール型などの液体超急冷法の適用が便利である。しかし、一般に急冷凝固法で作製したTi-Ni合金の相変態挙動、機械的性質ならびに形状記憶特性は、Bulk材のそれらとは大きく異なることが知られている^{17,18)}。Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金の急冷凝固材はアモルファスとなり、結晶化熱処理時に生成する析出物が材料を著しく脆化させる¹⁷⁾。また急冷凝固により作製したTi₃₂Ni₅₀Zr₁₈、Ti₃₂Ni₅₀Hf₁₈合金の M_s はBulk材のものよりも50~100 K程度低く、脆性的な変形挙動を示すと報告されている¹⁸⁾。このように、数種の合金系においては急冷凝固材のマルテンサイト変態挙動ならびに機械的性質が研究されているものの、白金族元素を添加したTi-Ni合金急冷凝固材についてはほとんど研究されていない。

Fig. 1にTiNi-TiPt擬二元系の M_s のPt濃度依存性を示す¹⁵⁾。TiNi-TiPt擬二元系合金のマルテンサイト相はPt添加量約10 mol%まではB19'構造であり、 M_s はPt添加量の増加と共に低下する。しかし、約10 mol%以上のPt添加によってマルテンサイト相の結晶構造はB19構造(斜方晶)となり、その M_s はPt添加量の増加と共に上昇する。したがって、高温用形状記憶合金として期待できる合金は、10 mol%以上のPtを含み、マルテンサイト相がB19構造となる場合である。このため、本研究では、マルテンサイト相の結晶構造がB19と予想される組成中で、最もPt添加量の少ないTi₅₀Ni₄₀Pt₁₀を用いた。前報では、本材料の微細組織については報告した¹⁹⁾。このため、本研究では、Ti₅₀Ni₄₀Pt₁₀超急冷リボン材について、そのマルテンサイト変態挙動と形状記憶特性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

Ti₅₀Ni₄₀Pt₁₀合金の母合金をAr-1% H_2 雰囲気下にて非消耗W電極型アーク溶解法により作製した。アーク溶解時にはインゴットの均質性を高める為に5回以上溶解を行った。作製したインゴットの重量は約5 gであり、溶解前後での重量変化は0.1 mass%以下であったので組成分析は行わなかった。

急冷凝固は単ロール型液体超急冷法によって行った。母合金を放電加工によって数個に切り分け、石英坩堝に入れた後

にAr雰囲気下で高周波溶解し、表面速度42 m/sで回転している銅ロール上に滴下することで急冷凝固リボン材を作製した。ロールギャップは400 μ mとした。

得られたリボン材に真空中で473 K、623 K、773 Kで3.6 ksの熱処理を施し、炉冷した。以後、急冷凝固まま材をAs-spun材、熱処理材をHT材とし、HT材ではその熱処理温度を用い、例えば473 Kの熱処理を施した材料ではHT473K材のように表記することとする。

作製方法の差による形状記憶特性の違いを検討するため、比較試料として、インゴット法により作製した同じTi₅₀Ni₄₀Pt₁₀の組成のバルク試料も用いた。この場合、同様の方法にて作製したインゴットを真空雰囲気中、1173 Kで5 MPaのホットプレス下で3.6 ks保持することで熱間鍛造した。その後、真空中1273 Kで1.8 ksの溶体化処理を施し、炉冷し、試験に供した。本比較材は以後Bulk材と表記する。なお、Fig. 1は、本比較材と同様の方法で作製したTiNi-TiPt擬二元系合金のマルテンサイト変態温度である。

マルテンサイト変態温度の測定は示差走査熱量計(DSC, SHIMADZU DSC-60)を用い、昇降温速度10 K/minとし、測定温度範囲100~500 Kにて測定した。室温(298 K)での相同定を θ - 2θ X線回折測定(XRD, Philips X'pert pro MPD)によって行った。XRD測定はCuK α 線を用いて行い、シリコン標準試料を用いた外部標準法により補正を行い、逆格子定数を用いた最小二乗法によって格子定数を精密決定した。

形状記憶特性は、歪み増加サイクル引張試験により評価した。作製したリボン材の健全な部分からゲージ部が長さ20 mmとなるように試験片を切り出し、試験片つかみ部に銅製のタグを取り付けて機械試験に供した。試験片の引張方向は急冷凝固時のロール回転方向である。機械試験は、恒温槽付きのインストロン型試験(SHIMADZU Autograph 1kNI)を用い、歪み速度 10^{-3} /sにて、負荷歪み量を1サイクル毎に1%ずつ増加させながら負荷・除荷を繰り返し、負荷歪み量が10%に達するまで行った。試験温度範囲は室温から393 Kとした。歪み増加サイクル引張試験では、サイクルの途中でヒートガンにて200°C程度まで加熱し、形状回復の有無も調べた。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 マルテンサイト変態

単ロール型液体超急冷法により、幅約1.7~1.8 mm、厚さ35~40 μ mの健全な急冷凝固リボン材が作製できた。組織観察による結晶粒径は試料の厚みと同程度であった。Fig. 2は各温度で熱処理を行った超急冷試料の室温におけるX線回折図形である。As-spun材には明瞭な回折ピークが観測され、本液体超急冷法で作製したTi₅₀Ni₄₀Pt₁₀合金リボン材は結晶化していた。また、Bulk材は M_s が室温以下であるため、室温ではB2母相であるのに対し¹⁵⁾、本研究で作製したAs-spun材においてはマルテンサイト相とB2母相の回折ピークが混在して認められる。解析の結果、マルテンサイト相は斜方晶であることが分かり、B19マルテンサイト

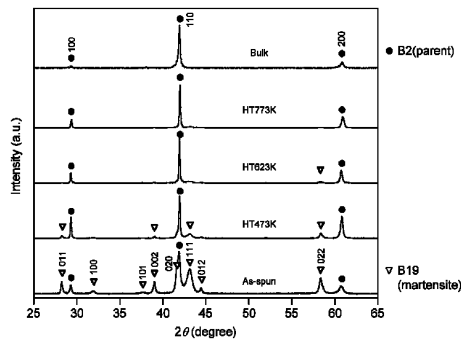


Fig. 2 XRD profiles of each specimen taken at RT.

あると考えられる．算出された格子定数は母相，マルテンサイト相それぞれ

$$a_{B19} = 0.2799 \pm 0.0002 \text{ nm}$$

$$b_{B19} = 0.4340 \pm 0.0001 \text{ nm}$$

$$c_{B19} = 0.4612 \pm 0.0001 \text{ nm}$$

$$a_{B2} = 0.30428 \pm 0.00003 \text{ nm}$$

であった．下付の B19 および B2 はそれぞれマルテンサイト相と母相を示している． 100_{B2} , 011_{B19} , 100_{B19} 回折ピークが明瞭に観察されることから，As-spun 材は規則化していると考えられる¹⁹⁾．決定された格子定数から B2→B19 変態における格子変形の歪みを AuCd 型格子対応²⁰⁾に基づいて計算すると (+0.072, +0.009, -0.080) となり，体積変化は +0.1% 程度となる．

以上のように，As-spun 材においては母相とマルテンサイト相の両相が存在していることから，As-spun 材の M_s は Bulk 材のそれに比べて高いといえる．この結果より，本合金では，通常のインゴット法よりも単ロール型液体超急冷法によりマルテンサイト変態温度の高い材料を作製でき，高温用形状記憶合金作製に適していると考えられる．

Fig. 2 の HT473K 材の結果を見ると，As-spun 材と同様，室温で B2 と B19 の両相が混在していることがわかる．また，熱処理温度の高い HT623K 材では，マルテンサイト相のピーク強度は相対的に弱くなっており，より熱処理温度の高い HT773K 材においてはマルテンサイト相のピークがほとんど観察されず，B2 相のみとなっていることがわかる．以上の結果から，超急冷凝固法で作製したリボン材では，As-spun 材で最もマルテンサイト変態温度が高く，熱処理により低下し，その低下の程度は熱処理温度が高いほど大きいことが推定できる．

Fig. 3 は各材料の冷却時の DSC 曲線である．いずれの材料においても明瞭な発熱ピークが観測され，これらは相同定の結果を踏まえると B2-B19 マルテンサイト変態に対応していると考えられる．また，熱処理温度に依らず，DSC ピークは 1 つのみが見られるため，どのマルテンサイト変態も 1 段階変態といえる．Fig. 3 の図中に示すように DSC 曲線から各変態温度を求め，結果をまとめ Table 1 に示す． M_f , A_s および A_f は順にマルテンサイト変態終了温度，逆変態開始温度および逆変態終了温度である．いずれのリボン材においても A_f 点は室温以上であり，X 線回折による相同定結果や推定される変態温度と良く対応している．

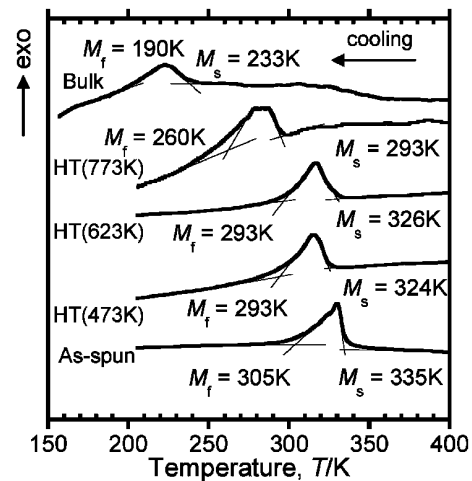


Fig. 3 DSC curves during cooling.

Table 1 Transformation temperatures determined by DSC.

	M_s	M_f	A_s	A_f
Bulk	233 K	190 K	211 K	266 K
HT773K	293 K	260 K	250 K	313 K
HT623K	326 K	293 K	315 K	338 K
HT473K	324 K	293 K	315 K	335 K
As-spun	335 K	305 K	328 K	352 K

このようにして得られた変態温度について，Bulk 材と As-spun 材を比較すると，As-spun 材の変態温度は 100 K 以上高いことが分かる．マルテンサイト変態温度はマトリクスの組成のみに依らず，材料組織や格子欠陥の量および配列によっても影響される．これは格子欠陥や整合析出物によって発生される内部応力が変態に影響を与えているためと理解されている²¹⁾．Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Hf, Ti-Ni-Cu 合金の急冷凝固材においては急冷後の時効熱処理によって微細な析出相が形成されることが報告されている^{17,18)}．このため，本研究で見られた As-spun 材と Bulk 材の変態温度の差も，材料作製法の違いにより生じた内部組織の相違に起因するのではないかと思われたが，Fig. 2 に示した As-spun 材ならびに HT773K 材の XRD プロファイル上では母相とマルテンサイト相以外の第二相は認められず，また，透過型電子顕微鏡観察でも Ti_3Ni_4 のような析出物は観察されず¹⁹⁾，本研究で見られた変態温度の差違が構成相や析出物などの第二相の影響とは考えられない．また，超急冷凝固材では，溶解時に使用した石英坩堝からの Si や酸素の混入が不可避であるが，これら不純物は Ti-Ni ではマルテンサイト変態温度を下げるのが一般的であるため，Pt 添加した本合金系では変態温度を上昇させるとは考え難い．

本合金のマルテンサイト変態温度を比較すると，マルテンサイト変態温度は As-spun 材で最も高く，熱処理温度の上昇と共に低下し，Bulk 材のそれに近づくことがわかる．このことからすると，(1)超急冷凝固により材料内部に応力場が形成され，(2)その結果，変態温度が上昇するが，(3)熱処理と共に徐々に応力場が緩和し解消されることで，(4)変態温度が

Bulk 材のそれに近づいていく、と考えることで説明がつく。導入される欠陥としては、凍結空孔や温度勾配や熱収縮により発生する転位などと思われる。

3.2 形状記憶特性

Bulk 材は室温で変形しても形状記憶効果も超弾性も示さず、10%程度の引張変形により破断する¹⁵⁾。これより、室温において応力誘起マルテンサイト変態が起きないことがわかる。この理由は、Bulk 材の M_s が室温よりも比較的低く、変態誘起応力が比較的高いために、応力誘起変態が起きる前にすべりによる塑性変形が起こるためである¹⁵⁾。しかし前節で見られたようにリボン材の変態温度は Bulk 材よりも高いため、室温もしくはそれ以上の温度で形状記憶効果ならびに超弾性が現れる可能性がある。

HT773K 材、HT623K 材、HT473K 材および As-spun 材それぞれの A_f 近傍を試験温度とした時の応力-歪み線図を Fig. 4 に示す。なお、この応力-歪み曲線は全て最大荷重歪みが 2%である 2 サイクル目のものである。上のから順に、試験温度は 373 K、353 K、333 K および 313 K となっている。As-spun、HT473K 材および HT623K 材においては、試験温度 313 K の場合、ヒートガンによる加熱により、回復率で 90%程度の形状回復を示した。これらの材料の A_s 点は 313 K 以上であるから、荷重時に応力誘起されたマルテンサイト相は除荷のみでは母相に逆変態せずに残留し、その後のヒートガンによる加熱によって逆変態が起こるために形状記憶効果が得られたと考えられる。一方、HT773K 材では、313 K で擬弾性が現れ、荷重歪みが除荷のみではほぼ完全に回復していることがわかる。HT773K 材の A_f は 313 K であるから、313 K では除荷時にマルテンサイト逆変態が完了すると思われる。したがって、HT773K 材の 313 K での応力-

歪み曲線に見られる除荷時の形状回復は超弾性であると考えられる。

試験温度 333 K の場合、As-spun 材は形状記憶効果を示したが、HT473K 材および HT623K 材では超弾性による形状回復が見られた。2%歪み負荷後に除荷した際、除荷による回復歪みは HT623K 材では 1.7%、HT473K では 1.5%とほぼ同程度であった。これは、両材料の A_f が試験温度 333 K の直上であること、および変態温度が互いに近接している事実と良く一致していると思われる。一方、HT773K 材は 150 MPa 程度で降伏し、2%歪みで破断してしまったため、除荷時の応力-歪み線図が得られなかった。しかし、313 K および 353 K において超弾性が見られることから、150 MPa での降伏は主に応力誘起マルテンサイト変態によるものと考えられる。

試験温度 353 K および 373 K においては、全ての材料において超弾性が確認された。HT773K 材を除く全ての材料は除荷のみで荷重歪みがほぼ完全に回復していることがわかる。

HT773K 材を除いて全ての材料は破断歪みが 6~10%程度であり、Bulk 材に近い延性を有していた。ただし、試験温度もしくは熱処理温度の上昇と共に破断歪みが減少する傾向が見られた。As-spun 材は 373 K での試験においても破断歪みは 8%であり、超弾性による全回復歪みは最大で 5.7%(うち、変態歪みは 3.7%)にも達し、今回作製した試料の中で最も優れた形状記憶特性ならびに機械的性質を有していた。Ti-Ni-Zr、Ti-Ni-Hf 合金の急冷凝固材は時効処理により微細な析出相が形成され著しく脆化することと比べると^{17,18)}、本研究で作製した急冷凝固リボン材の場合に熱処理を施しても脆化しない理由は、熱処理により析出物などが形成されないためと考えられる。以上のように、本急冷凝固リボン材は良好な機械的性質ならびに形状記憶特性を示すことがわかった。

Fig. 5 は、各試験温度 T での 2 サイクル目の変態誘起応力 σ_{SMT} (0.2%流動応力)の試験温度依存性を示しており、(a) As-spun 材、(b) HT473K 材、(c) HT623K 材、(d) HT773K 材である。比較のために DSC による M_s および Bulk 材の M_s も共に示してある。Ti-Ni 合金における σ_{SMT} の温度依存性は Clausius-Clapeyron の関係により説明される²²⁾。Fig. 5 に矢印で示すように、 σ_{SMT} と T の関係を一次式で近似して得られた直線が T 軸と交差する点は、無応力下での M_s となる。これら Clausius-Clapeyron の関係から求めた M_s と、DSC により求めた M_s を比べると、いずれも良く一致していることがわかる。DSC 測定による変態は、X 線回折による相同定から B2-B19 マルテンサイト変態であるから、これらの結果より、本研究で見られた擬弾性は B2-B19 マルテンサイト変態に起因する超弾性であると結論できる。 $d\sigma_{SMT}/dT$ は As-spun 材において 4.4 MPa/K であるが、熱処理温度の上昇と共に減少し、HT773K 材では 2.1 MPa/K となり、熱処理温度の上昇に伴い $d\sigma_{SMT}/dT$ が減少する傾向が見られた。この変化は前述のように熱処理に伴う空孔などの欠陥の消滅や再配列に起因していると考えられるが詳細は明らかでない。これらの点については今後さらに詳細

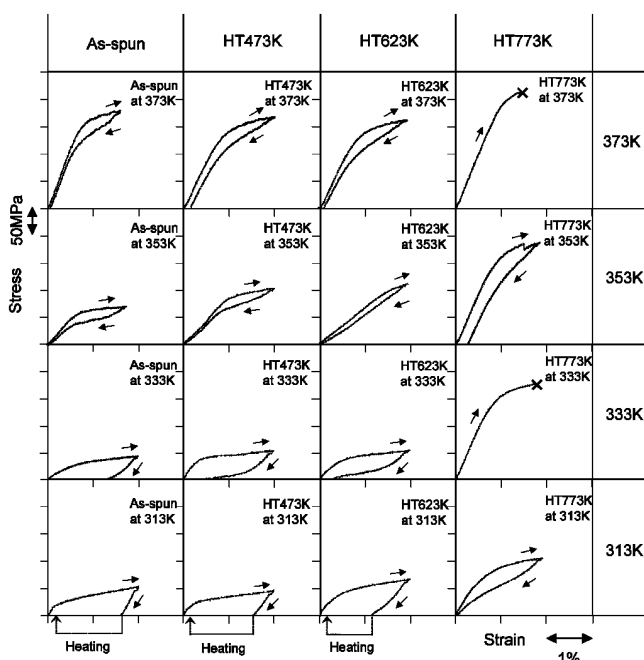


Fig. 4 Stress-strain curves measured at various temperatures.

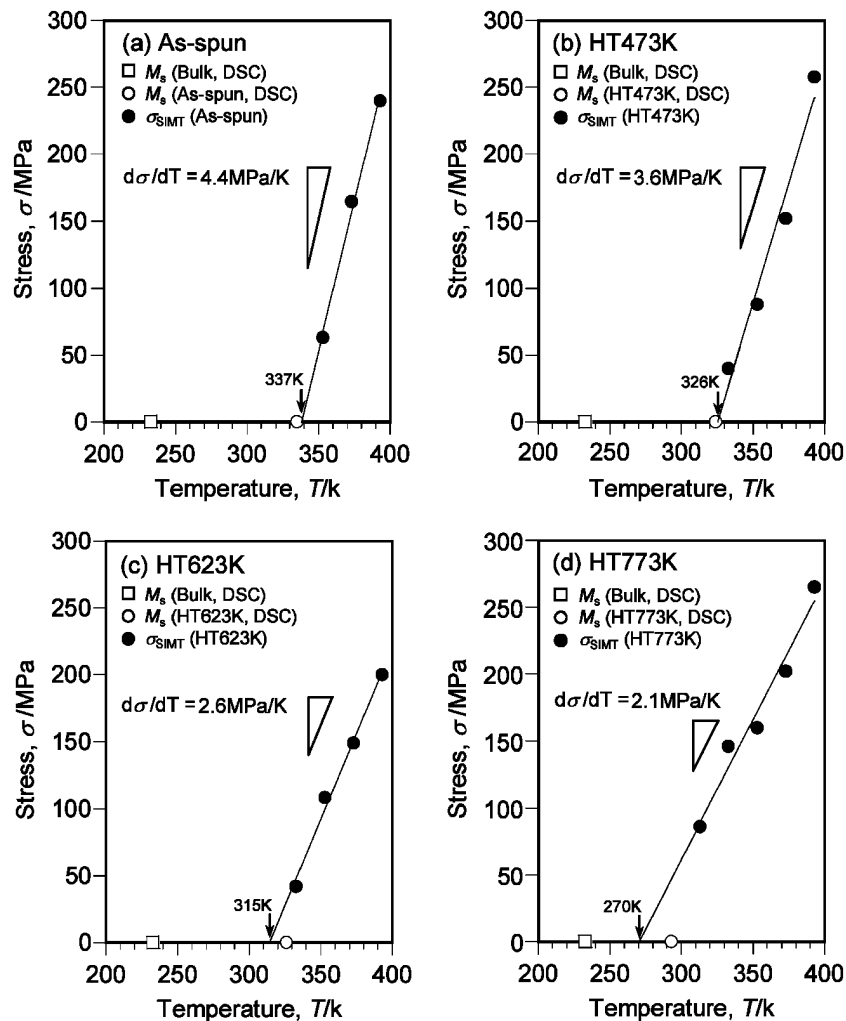


Fig. 5 Temperature dependence of stress for inducing martensite (σ_{SIMT}) in (a) As-spun, (b) HT473K, (c) HT623K and (d) HT773K.

な組織観察をする必要がある。

4. 結 論

単ロール型液体超急冷法により作製した $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Pt}_{10}$ 急冷凝固リボン材のマルテンサイト変態挙動と形状記憶特性を調べ、以下の結論を得た。

(1) 急冷凝固まま材(As-spun 材)は結晶化しており、母相とマルテンサイト相が混在していた。急冷凝固リボン材におけるマルテンサイト相は B19 であり、インゴット法により作製した同組成の Bulk 材のマルテンサイト相と一致した。また、規則格子反射が観測されたことから、母相、マルテンサイト相いずれも規則化していた。

(2) As-spun 材のマルテンサイト変態温度は Bulk 材のそれよりも 100 K 以上高いが、熱処理を施すことにより低下した。熱処理によるマルテンサイト変態温度の低下は、熱処理温度が高いほど大きく、773 K で熱処理を行ったリボン材 (HT773K 材) では As-spun 材に比べると変態温度が 40 K 程度低くなった。この変態は熱処理によらず全て B2 母相-B19 マルテンサイト相間の一段階変態である。

(3) Bulk 材は室温で形状記憶効果も超弾性も示さない

が、急冷凝固リボン材は室温以上の温度において、変形後の加熱による形状回復もしくは擬弾性が観察された。擬弾性を示す材料の 0.2% 流動応力は試験温度に比例し、Clausius-Clapeyron の関係で説明できた。したがって、観察された形状回復は B2-B19 変態による形状記憶効果ならびに超弾性である。なお、As-spun 材の $d\sigma_{\text{SIMT}}/dT$ は 4.4 MPa/K であったが、熱処理温度の上昇に伴い減少し、HT773K 材では 2.1 MPa/K となった。

本研究の一部は文部科学研究費補助金特定領域研究「プレイクスルーを生み出す次世代アクチュエータ研究」課題番号 17040014、文部科学省 21 世紀 COE プログラム「産業化を目指したナノ材料開拓と人材育成」(東京工業大学)、「構造・機能先進材料デザイン研究拠点の形成」(大阪大学)および「未来型機能を創出する学際物質科学の推進」(筑波大学)によるものである。

文 献

- 1) T. Saburi: Shape Memory Materials, ed. K. Otsuka and C. M. Wayman, (Cambridge University Press, 1998) pp. 49-96.

- 2) F. E. Wang: Proc. First Conf. on Fracture, BII-103(1965).
- 3) K. H. Eckelmeyers: Scripta. Metall. **10**(1976) 667.
- 4) T. Homma, M. Matsumoto, Y. Shugo, M. Nishida and I. Yamazaki: TITANIUM' 80 Science and Technology, ed. by O. Izumi **2**(1980) 1455.
- 5) H. Hosoda, S. Hanada, K. Inoue, Y. Mishima and T. Suzuki: Intermetallics **6**(1998) 291.
- 6) J. V. Humbeek and G. Firstov: *The Fourth Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials Processing (PRICMA)*, ed. by S. Hanada, Z. Zhong, S. W. Nam and R. N. Wright, Jpn. Inst. Metals, **2**(2001) 18714.
- 7) H. C. Donkersloot and J. H. N. Van Vucht: J. Less Common Metall. **20**(1970) 83.
- 8) V. N. Khachin, V. G. Pushin, V. P. Sivokha, V. V. Kondratyev, S. A. Muslov, V. P. Voronin, Yu. S. Zolotukhin and L. I. Yurchenko: Phys. Met. Metall. **67**(1989) 125.
- 9) V. Kolomytsev: Scripta Metall. **31**(1994) 141.
- 10) T. Biggs, M. J. Wicomb and L. A. Cornish: Mater. Sci. Eng. A **A273-275**(1999) 204.
- 11) T. Biggs, M. B. Cortie, M. J. Wicomb and L. A. Cornish: Metall. Mater. Trans. A **32A**(2001) 1883.
- 12) H. Hosoda, M. Tsuji, M. Mimura, Y. Takahashi, K. Wakashima and Y. Yamabe-Mitarai: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **753**(2003) BB5.51.
- 13) M. Tsuji, H. Hosoda, K. Wakashima and Y. Yamabe-Mitarai: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **753**(2003) BB5.52.
- 14) H. Hosoda, M. Tsuji, Y. Takahashi, T. Inamura, K. Wakashima, Y. Yamabe-Mitarai, S. Miyazaki and K. Inoue: Mater. Sci. Forum **426-432**(2003) 2333.
- 15) Y. Takahashi, M. Tsuji, J. Sakurai, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: Trans. MRS-J **28**(2003) 627.
- 16) Y. Takahashi, T. Inamura, J. Sakurai, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: Trans. MRS-J **29**(2004) 3005.
- 17) H. Rosner, A. V. Shelyakov, A. M. Glezer, K. Feit and P. Schloßmacher: Mater. Sci. Eng. A **A273-275**(1999) 733.
- 18) E. Cesari, P. Ochin, R. Portier, V. Kolomytsev, Yu. Koval, A. Pasko and V. Soolshenko: Mater. Sci. Eng. A, **A273-275**(1999) 738.
- 19) T. Inamura, Y. Takahashi, H. Hosoda, K. Wakashima, T. Nagase, T. Nakano, Y. Umakoshi and S. Miyazaki: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **842**(2005) S3.2.1.
- 20) D. S. Lieberman, M. S. Wechsler and T. A. Read: J. Appl. Phys. **26**(1955) 473.
- 21) S. Miyazaki, Y. Igo and K. Otsuka: Acta Metall. **34**(1986) 2045.
- 22) K. Tanaka, H. Tobushi and S. Miyazaki: *Mechanical Properties of Shape Memory Alloys*, (YOKENDO, 1993) p. 16.