研 究

メカニカルアロイングによる Al-Ni 系金属間化合物の創製とその高温成形特性

湯浅 栄二^{☆1}, 結城 務士^{☆2}, 大口 綾子^{☆2}^{☆1} 武蔵工業大学工学部機械工学科, 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1.^{☆2} 武蔵工業大学大学院, 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1.

Preparation of Al-Ni Intermetallic Compound by Mechanical Alloying and its Forming Properties at Elevated Temperature

Eiji Yuasa^{☆1}, Tsutomu Yuuki^{☆2} and Ayako Ohguchi^{☆2}^{☆1}Dept. Mech., Fac. Eng., Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.^{☆2}Graduate School, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.

Received December 4, 2002

SYNOPSIS

Powder mixture of Al-40mol%Ni was mechanically alloyed for various milling times. After 72 ks of milling, AlNi (β') phase has formed. The crystalline size of AlNi (β') phase decreases with milling time, and it becomes about 30 nm after 180 ks of milling. When the mechanically alloyed Al-Ni alloy powder was heat-treated at 823 K, the AlNi (β') phase transforms to equilibrium AlNi phase with about 40 nm in crystalline size. The 180 ks milled powders was consolidated by the hot pressing (HP) under various conditions, and structural change of the compacts during the HP was investigated. The microstructure of the compacts consists of equilibrium AlNi phase with about 40 nm of crystalline size. Density of the compacts is increased with the increasing of hot pressing pressure and holding time. Compression tests of the compacts have been carried out to investigate mechanical properties at high temperatures. The intermetallic AlNi sample made from the MA powder deforms to high strain under low stress, when compressed at 1073 K $\sim$ 1123 K for 10^{-1} s $^{-1}$ of initial strain rate. The strain rate sensitivity exponent of yield stress (m -value) reaches to 0.32 $\sim$ 0.36 under this compressing condition. Therefore, the ultra fine grained intermetallic AlNi alloy made by the MA and HP process can be formed to near net shapes by superplastic deformation at high strain rate suitable for industrial working.

KEY WORDS

Al-Ni ally, mechanical alloying, intermetallic compound, fine-grained alloy, high temperature deformation, superplasticity phenomenon

1 緒 言

Ni-Al 系金属間化合物は耐熱性・耐酸化性に優れ, 宇宙・航空機用エンジン部品材料として注目されている^{1,2)}. 近年, P/M 法によって, Ni₃Al や NiAl の金属間化合物相を焼結過程での固相反応により生成し, その組織変化や焼結体の機械的特性についての研究³⁻⁷⁾が行われている. また, このような製法であれば, 金属間化合物粒子を強化材とした複合材料の製造も可能である^{8,9)}. しかし, これらの金属間化合物は, 高温で高強度であるが故に熱間加工が困難で, 特に, Ni₃Al 合金は高温になるにしたがって降伏応力が上昇する逆温度依存性¹⁰⁾を有することから難加工性材料とされている. 著者ら^{11,12)}は, Al/Ni 混合粉末を低融点のアルミニウムが溶融し, 固-液相共存状態で加工する半溶融加工法で成形し, 金属間化合物の生成と

その高温強度特性を調べた. その結果, Al₃Ni と AlNi 相も降伏応力の逆温度依存性が生じることを確認した. 一方, 磁気ヘッド材料として広く用いられているセンダスト(Fe₃(Si_{0.65}Al_{0.35}))は難加工性材料であるが, 降伏応力のひずみ速度依存性(m 値)を制御すれば, 超塑性が発現し, 大きな延性を示すことが知られている¹³⁾. この現象は微細結晶粒合金における粒界すべりに起因し, 結晶粒径をナノメートル級の超微細結晶粒合金とすれば, 工業的加工速度においても高延性となる高速超塑性¹⁴⁻¹⁶⁾が発現する.

メカニカルアロイング(MA)法は, 金属粒子同士の固相反応により合金化させる合金粉末製造法で, 過飽和固溶体, 非平衡相, 超微細結晶相などを有する合金の作製が可能であり, これまでに Al/Ni 混合粉末の MA による AlNi¹⁷⁻¹⁹⁾ や Ni₃Al²⁰⁾,

Al₃Ni²¹⁾などの金属間化合物の生成過程や、その固化成形について報告されている。著者らは、Al-(25~75)mol%Niの混合粉末を180ksまでMAし、合金粉末をX線回折(XRD)して、その合金化過程を調べた結果、Al-40と50mol%Ni混合粉末はほぼ同様な合金化過程を示すことを明らかにした²²⁾。そこで本研究では、Al-40mol%Ni混合粉末をMAすることにより超微細結晶粒の金属間化合物合金粉末を作製し、得られたMA粉末をホットプレス(HP)法で固化成形を行い、成形体の高温変形特性を調べると共に超塑性の発現について検討した。そして溶製法により粗大結晶粒のAl-Ni合金を作製し、高温変形特性を比較検討することによって、高速超塑性変形の利用により難加工性材料である金属間化合物の成形の可能性について研究した。

2 実験方法

原料粉末に噴霧アルミニウム粉末(純度:99.78%Al, 平均粒径:80 μ m)と還元ニッケル粉末(純度:99.6%Ni, 平均粒径:50 μ m)を用い、Al-40mol%Niで配合した。配合粉末3.6gをステンレス鋼(SUS304)製容器に、ステンレス鋼(SUS304)製ボール20個(ϕ 9.5mm, 質量3.6g)とミリング助剤としてステアリン酸0.036g(混合粉末の1mass%)とともに入れ、容器内をアルゴンガスに置換して、揺動型ボールミル(SPEX Mixer/Mill7000)で t_m =180ksまでミリングした。MA合金粉末のHPは、コンテナ(SKD11製)にMA粉末2.3gを入れ、上下ポンチ(SKH51製)を装填し100MPaで予備圧縮した。成形条件は温度 T_h =823K, 加圧力 P_h =400~600MPa, 保持時間 t_h =0.9~3.6ksとした。成形体寸法は ϕ 8.0 $\times$ 8.6mmとした。作製した成形体の密度を焼結密度試験方法(JIS Z 2505)に基づいて測定し、その緻密化状態を調べた。

成形体の変形挙動は常温および高温(T_t =823K~1123K)での圧縮試験で調べた。試験片両端面をエメリー紙研磨して、潤滑剤(黒鉛グリース)を塗布した。材料試験機を用い、常温圧縮試験の試験速度はクロスヘッドの移動速度で 3.3×10^{-5} m/s

とした。高温圧縮試験は電気炉中に圧縮工具を設置し、試験温度923~1123Kで、試験速度 $1.7\times 10^{-5}\sim 8.3\times 10^{-3}$ m/s(初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon}=1.9\times 10^{-3}\sim 9.9\times 10^{-1}$ s⁻¹)で行い、応力-ひずみ曲線と試験後の破面観察、X線回折より圧縮変形挙動を評価した。

3 実験結果および考察

3.1 MAによるNiAl相の生成

Al-40mol%Niに配合した混合粉末を180ksまでMAし、合金粉末をX線回折(XRD)して、その合金化過程を調べた。Fig.1は種々の時間MAを行ったAl-40mol%Ni混合粉末のXRD結果を示す。MAの初期ではAlおよびNiの回折線が認められるが、MA時間にともないAlとNiの最強回折線(111)が、Alは高角度側へ、Niは低角度側へシフトし、 t_m =72ks以上のMAでは、いずれの回折線も消滅してAlNi(β')相の回折線のみとなる。AlNi(β')相はbcc構造(不規則格子)をもつ非平衡相であるが、粉末の配合割合が化学量論的組成(Ni₅₀Al₅₀)よりAl側であるため、AlNi(β')相を形成したものと考えられる。さらに長時間のMAを施すと、AlNi(β')回折線の強度は低下し、ブロードとなった。そこでScherrerの式を用いて、AlNi(β')相の結晶子サイズ求めた。Fig.2はMA時間にもなう結晶子サイズの変化を示す。 t_m =72ksでは50nm程度の結晶子サイズであるが、 t_m =108ks以上のMAを施すと、さらに微細化し、 t_m =180ksでは30nmとなる。

MA合金粉末をHPで固化成形する際に高温保持するので、微細結晶のAlNi(β')相は粗大化することが考えられる。そこで、 t_m =108ksMAした合金粉末を示差熱量分析(DSC)した。その結果、約820Kから発熱反応が開始し、870Kで発熱量が最大となり、高温保持中に相変態を示唆する発熱反応が見られた。このような相変態は保持時間の影響も考えられるので、同合金粉末を823Kと923Kで種々の保持時間の熱処理を施し、XRDによって組織変化を調べた。823Kで0.9ks保持時間の熱処理では、AlNi(β')相であったが、1.8ks以上の熱処理を

Fig.1 X-ray diffraction pattern of Al-40 mol% Ni powder mechanically alloyed for various milling times.

Fig.2 Change of crystalline size of AlNi(β') phase in MA powder with milling time.

施すと, $\text{AlNi}(\beta')$ 相は bcc 構造(規則格子)の NiAl 相に不規則-規則変態した. Fig.3 は, $t_m=180\text{ks}$ MA 粉末と 923K で 7.2ks 熱処理した粉末の XRD 結果を比較して示す. 923K の熱処理では 0.9ks 保持時間で NiAl 相が生成した. 7.2ks の保持時間で相変態した NiAl 相の結晶子サイズは約 40nm であった. したがって, $t_m=180\text{ks}$ MA 粉末は 850K 付近の温度で保持すると, $\text{AlNi}(\beta')$ 相は平衡相の NiAl 相に変態し, 僅かに結晶成長するが, ナノメータ級の超微細結晶の金属間化合物であることが判明した.

3.2 MA 粉末の固化成形と圧縮強度

$t_m=180\text{ks}$ MA 粉末について, 成形温度を 823K として, 種々の保持時間(th)および加圧力(Ph)のもとで HP による固化成形を行った. その結果, いずれの条件でも外観上では良好な円柱状の成形体を作製することができた. Fig.4 は得られた成形体の密度と成形条件の関係を示す. いずれの加圧力において

Fig.3 Comparison of X-ray pattern in powders mechanically alloyed for 180 ks (a) and heat-treated at 823K for 7.2ks (b).

Fig.4 Change of density of MA powder compact with hot-pressing time at 823K for various pressures.

も保持時間の増加にともなって密度は上昇し, 高加圧力ほど緻密化する. 本合金の計算密度は 5.15g/cm^3 であり, $\text{Ph}=400\sim 600\text{MPa}$ の加圧力で $t_h=3.6\text{ks}$ の保持時間であれば, 相対密度 $95\sim 97\%$ の成形体を得られる.

HP による成形過程での組織変化を調べるために種々の条件で作製した成形体の中心断面を X 線回折による定性分析を行った. Fig.5 は 823K で $\text{Ph}=600\text{MPa}$ の条件下で, 種々の保持時間で HP した成形体の XRD 結果を示す. $t_h=0.9\text{ks}$ ですでに AlNi 相に変態し, 長時間保持してもほとんど変化していない. MA 粉末では $\text{AlNi}(\beta')$ 相のみが生成し, これを 823K で熱処理すると, 1.8ks 以上で AlNi 相に変態した. HP 成形体は予備圧粉し, さらに高温保持中に加圧するため, 固相反応による Ni_3Al 相の生成⁹⁾と同様に加圧力が影響し, 熱処理よりも短時間の保持で AlNi 相に変態したものと思われる. しかし, HP により最も緻密化した $\text{Ph}=600\text{MPa}$, $t_h=3.6\text{ks}$ の条件で作製した成形体における AlNi 相の結晶子の大きさは 40nm であり, 熱処理と同様に, 高加圧力下で長時間保持しても結晶成長はほとんど生じない.

種々の条件で作製した成形体の常温圧縮試験(初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon}=9.8\times 10^{-1}\text{s}^{-1}$)をし, その圧縮強度特性を調べた. Fig.6 は加圧力および保持時間の成形条件と圧縮破壊強さの関係を示す. 加圧力の増加, および保持時間の増加にともなって圧縮破壊強さも上昇する. 本成形条件の範囲では, $\text{Ph}=600\text{MPa}$, $t_h=3.6\text{ks}$ の条件で作製した成形体が最も高い値を示し, 650MPa となった. このような成形条件と圧縮強度の関係は, 加圧力および保持時間による成形体密度への影響とほぼ同様な関係であり, 成形による緻密化が圧縮破壊強度を高めるが, $\text{Ph}=400\sim 500\text{MPa}$ で $t_h=3.6\text{ks}$ の成形体では相対密度が 95% 以上であったにもかかわらず, $\text{Ph}=600\text{MPa}$ で $t_h=0.9\text{ks}$ の成形体より低圧縮破壊強度であった. そこで, 各成形体の破壊後の破面観察を行った. Fig.7 は各加圧力で $t_h=3.6\text{ks}$ 成形体の結果を示す. $\text{Ph}=400\text{MPa}$ と 500MPa 成形体の破面は粒子表面が露呈しているが, $\text{Ph}=600\text{MPa}$ 成形体では, 破壊は粒内で生じ,

Fig.5 X-ray diffraction pattern of MA powder heat-treated at 823K for various times.

破面はへき開破壊の様子を呈した。したがって低加圧力では緻密化しても十分な粒子間結合していないと思われる。いずれの成形体も常温変形では脆性破壊し、延性は極めて小さくため、本合金を冷間加工によって成形することは困難である。

3.3 成形体の高温変形特性

常温圧縮試験で最も高い強度を示した $Ph=600\text{ MPa}$, $th=3.6\text{ ks}$ で作製した成形体について、高温での変形特性を調べた。試験温度 $T_t=923\text{ K}$ および $T_t=1123\text{ K}$ とし、種々の初期ひずみ速度で 29 kN まで圧縮試験を行ったときの応力(σ_t)-ひずみ(ϵ_t)線図をFig.8に示す。ここで応力とひずみは、圧縮変形過程で均一変形すると仮定し、圧縮高さから真応力、真ひずみとして求めた。 $T_t=923\text{ K}$ では初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon}=1.9\times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$ のとき、僅かに延性を示すが、 $\dot{\epsilon}=9.8\times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$ 以上ではほとんど延性を示さず、破壊に至った。また、 $\dot{\epsilon}=1.9\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ では、初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon}=9.8\times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$ で試験した常温圧縮破壊強度に匹敵する破壊強度(650 MPa)であった。 $T_t=1123\text{ K}$ では、圧縮降伏応力が低下して、 29 kN までの変形荷重を負荷しても破壊せず、大きな圧縮ひずみ($\epsilon_t=0.7$ 程度)を示した。Fig.9に圧縮試験前の試験片および、圧縮試験後の試験片の外観形状の一例を示す。試験片の圧縮両端面の摩擦力を少なくするために黒鉛グ

リースを塗布したが、試験後の試験片は端面摩擦拘束力の大きい場合に見られるたる状に変形するが、試験片表面には割れが生じていない。

Fig.10は、 $T_t=923\sim 1123\text{ K}$ の試験温度で圧縮試験を行った結果から得た圧縮降伏応力(σ_y)と初期ひずみ速度($\dot{\epsilon}$)の関係を示す。試験温度が高くなるにしたがって、圧縮降伏応力は低下する。いずれの試験温度においても $\dot{\epsilon}=1.9\times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ まで圧縮降伏応力はほぼ一定であり、さらに高ひずみ速度になると、 $\dot{\epsilon}=3.7\times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$ 付近まで圧縮降伏応力は急増する。そして $\dot{\epsilon}=9.9\times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$ 以上になると圧縮降伏応力の増加は再び緩やかになる。一般に超塑性材料の変形応力とひずみ速度の関係を両

Fig.6 Change of room temperature compressive strength of sintered compact as function of hot-pressing time.

Fig.8 Stress-strain curves of the compacts in compression at (a) $T_h=923\text{ K}$ and (b) $T_h=1123\text{ K}$ for various initial strain rates.

Fig.7 SEM images of fractured surface of sintered compacts after compression test. HP-ed for (a) $Ph=400\text{ MPa}$, (b) $Ph=500\text{ MPa}$ and (c) $Ph=600\text{ MPa}$ for $th=3.6\text{ ks}$.

Fig.9 Out side views of compacts after compressive deformation. (a) as hot-pressed, (b) deformed to 36% at $T_h=923\text{ K}$ for $\dot{\epsilon}=10^{-1}\text{ s}^{-1}$, (c) deformed to 65% at $T_h=1023\text{ K}$ for $\dot{\epsilon}=1.9\times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$ and (d) deformed to 66% at $T_h=1023\text{ K}$ for $\dot{\epsilon}=9.9\times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$.

Fig.10 Relation between compressive yield stress and initial strain rate of the compacts at various testing temperatures.

Fig.11 Relation between strain rate sensitivity exponent (m -value) and initial strain rate of the compacts at various testing temperatures.

対数プロットしたときに得られる曲線はS字状になる²³⁾. このような傾向は本実験においても見られ, 降伏応力のひずみ速度依存性が大きくなる速度域が存在した. そこで, 初期ひずみ速度の任意の点における曲線の傾きから成形体の圧縮降伏応力のひずみ速度感受性指数 (m 値) を算出した. Fig.11 に m 値と初期ひずみ速度の関係を示す. いずれの条件においても $\dot{\epsilon}=10^{-2}\text{ s}^{-1}$ 付近から m 値は増加し, $\dot{\epsilon}=10^{-1}\text{ s}^{-1}$ 付近で最大となり, この傾向は高試験温度ほど顕著となる. 最大 m 値は $T_t=923\text{ K}$ のとき $m=0.05$ であったが, $T_t=1073\text{ K}$ では $m=0.32$, $T_t=1123\text{ K}$ では $m=0.36$ と大きな値を示した. これは超塑性発現条件²³⁾とされている $m>0.3$ を十分に満たしており, $T_t=1073\text{ K}$ 以上の圧縮変形では超塑性現象が発現すると思われる.

数マイクロメートル級の微細結晶合金の超塑性現象は, 材料の融点の $1/2$ 以上の温度と比較的低いひずみ速度 ($\dot{\epsilon}=10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 程度) とされている. 本研究では AlNi 相の融点 1911 K に対して約 $1/2$ の温度近傍で試験を行ったが, 初期ひずみ速度が $\dot{\epsilon}=10^{-1}\text{ s}^{-1}$ 近傍で m 値が 0.3 に近い値となった. また圧縮試験後の試験片について XRD による定性分析を行った結果, いずれの試験

条件後においても試験前と同様に AlNi 相のみの回折線が認められ, 試験温度による組織変化はないことが確認できた. そして, $m>0.3$ となった試験片 ($T_t=1073\text{ K}$ および 112 K , $\dot{\epsilon}=9.8\times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$) での結晶子サイズはいずれも 45 nm であった. したがって MA で作製したナノメータ級の AlNi 金属間化合物は約 1000 K 付近で高速超塑性が発現すると推定できる. 比較のために, Al-40mol%Ni 合金を金型鑄造して作製した溶製材 (平均結晶粒径: $25\mu\text{m}$) について, 同様な高温圧縮試験を行った. この合金の組織は AlNi 相であるが, AlNi 相の周囲を包囲する少量の Al_3Ni_2 相も存在している. 試験温度 1123 K , 初期ひずみ速度 $1.9\times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$ の条件で圧縮試験を行ったときの降伏応力は $\sigma_y=496\text{ MPa}$ であり, 真ひずみ $\epsilon_t=1.2$ で破壊に至り, 圧縮破壊強さは 685 MPa となった. したがって, MA 粉末で作製した約 40 nm の超微細結晶粒 AlNi 合金は, 高温圧縮変形において, 溶製材よりも降伏応力は約 $1/3$, 変形量は 60 倍以上の超塑性現象を示し, 難加工性材料とされている AlNi 金属間化合物を超塑性発現条件で成形すれば, 通常の工業的加工速度に対応した成形加工も可能になると判断される. 反面, このような高温変形特性は耐熱性材料としては不適当である. しか

し変形後の組織はMAによって得られた超微細結晶組織とあまり変化していないことから,本方法で製品形状に成形後も同様な高温変形特性を示すものと考えられる. Fig.8に示すように, 923 Kにおいて $\dot{\epsilon}=1.9 \times 10^{-2} \sim 1.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度のとき500~620 MPaの圧縮降伏応力となる. Ni-46mol% Al 鋳物の1400 K押し出し材が873 Kにおいて約600 MPaの0.2%耐力であり²⁴⁾, またP/M法を用い1373 KでHIPしたNi₃Al金属間化合物は873 Kで785 MPaである²⁵⁾. したがって, 本合金も900 K以下の温度であればこれらの合金に匹敵する高温強度を有している.

4 結 言

- 1) Al-40mol%Niに配合した混合粉末を種々の時間MAした結果, 72ks後にAlNi(β')相が生成し, 180ks後にその結晶子サイズは30nmとなる.
- 2) 180ks MA粉末を823 Kで400~600 MPaの加圧力のもとで保持時間3.6ksのHPすると, 相対密度が95%以上の圧粉体が得られ, 600 MPaでは強固な粒子間結合する.
- 3) 同上の成形条件でHPすると, AlNi(β')相はAlNi平衡相に変態するが, 結晶子サイズはほとんど変化しない.
- 4) 823 K, 600 MPa, 3.6 ksでHPした成形体を種々の試験温度, 初期ひずみ速度で圧縮変形した結果, 約1000 Kで初期ひずみ速度約 10^{-1} s^{-1} のとき, 超塑性が発現し, 低降伏応力で高延性の変形をする.
- 5) したがって, MAで作製したナノメータ級の超微細結晶粒AlNi金属間化合物は工業的加工速度で成形することが可能となる.

謝 辞

本研究を遂行するに当たり, 本学大学院修士課程学生の小高雄一君(現オリンパス光学工業㈱)にご協力いただいた. また, X線回折とSEM観察は本学機器分析センターの吉田明助教授と新藤恵美技士のご助力を賜った. 本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金より研究補助を受けたことを記し, ここに感謝の意を表します.

文 献

- 1) D.J.Duque and N.S.Stoloff: "Aerospace applications of intermetallics", *Key. Eng. Mater.*, **77/78**(1993)289-300.
- 2) 山口正治: "金属間化合物—21世紀の高温材料", までりあ, **35**(1996)1054-1057.
- 3) W.Hu, D.Ponge and G.Gottstein: "Origin of grain boundary motion during diffusion bonding by hot pressing", *Mater. Sci. Eng. A*, **190-1/28**(1995)223-229.
- 4) K.Matsuura, T.Kitamura, M.Kudoh and Y.Itoh: "Changes in microstructure and mechanical properties during solid sintering of Ni-Al mixed powder compact", *Mater. Trans. JIM*, **37**(1996)1067-1072.
- 5) P.Perez, J.A.Jimenez, A.Borrego and P.Adeva: "Mechanical behaviour of bimodal microstructured powder metallurgy Ni₃Al", *Mater. Sci. Tech.*, **15**(1999)833-839.
- 6) K.Morsi: "Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials", *Mater. Sci. Eng. A*, **229**(2001)1-15.
- 7) R.M.German, A.Bose and G.Camus: "Tensile properties of nickel aluminide alloys and composites fabricated by hot isostatic compaction", *Int. J. Powder Metall.*, **31**(1995)167-174.
- 8) J.L.Gonzalez-Carrasco, F.Garcia-Cano, G.Caruaana and M.Liebllich: "Aluminum/Ni₃Al composites processed by powder metallurgy", *Mater. Sci. Eng. A*, **183**(1994)5-8.
- 9) B.Torres, Y.Wang, M.Liebllich, Joaquin, W.M.Rainforth and H.Jones: "Interfacial reactions between the aluminium alloy matrix and intermetallic reinforcement particles in novel P/M 5056/Ni₃Alp composites", *Z. Metallkd.*, **92**(2001)604-609.
- 10) 馬越祐吉: "金属間化合物の異常強化挙動", ふえらむ, **5**(2000)715-720.
- 11) 湯浅栄二, 山口康介, 近藤勝義, 相澤龍彦: "Al/Ni混合粉末の等速加熱にともなう金属間化合物の生成とその成形", 粉体および粉末冶金, **49**(2002)52-57.
- 12) 湯浅栄二, 森田謙輔, 近藤勝義, 相澤龍彦: "Al/Ni混合粉末の半溶融加工で作製した金属間化合物とその高温強度特性", 粉体および粉末冶金, **49**(2002)1036-1041.
- 13) 和泉修: "金属間化合物の塑性変形", 塑性と加工, **26-292**(1985)449-453.
- 14) 東健司: "先端材料の高速超塑性", までりあ, **34**(1995)1002-1009.
- 15) K.Matsuki, H.Kawakami, M.Tokizawa and S.Murakami: "High strain rate superplastic flow stress and post-deformation mechanical properties of mechanically alloyed 2024 aluminium alloy reinforced with SiC particles", *Mater. Sci. Tech.*, **13**(1997)1039-1044.
- 16) 志賀信哉, 五日市剛, 梅本実, 岡根功: "Al₅₀Ni₅₀のメカニカルアロイングとその加圧焼結体の特性", 粉体および粉末冶金, **38**(1991)967-970.
- 17) S.G.Pyo, P.Nash and N.J.Kim: "Origin of heterogeneous microstructure in mechanically alloyed NiAl", *Scripta Mater.*, **34**(1996)1231-1235.
- 18) B.S.Murty, J.Joardar and S.K.Pabi: "Effect of non-stoichiometry on the ordering behaviour of nanocrystalline NiAl produced by mechanical alloying", *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**(1996)2171-2172.
- 19) P.Grahle and E.Arzt: "Microstructural development in dispersion strengthened NiAl produced by mechanical alloying and secondary recrystallization", *Acta Mater.*, **45**(1997)201-211.
- 20) 志賀信哉, 五日市剛, 梅本実, 岡根功: "Al₅₀Ni₅₀のメカニカルアロイングとその加圧焼結体の特性", 粉体および粉末冶金, **38**(1991)967-970.
- 21) 志賀信哉, 五日市剛, 梅本実, 岡根功: "Al₇₅Ni₂₅のメカニカルアロイングとその加圧焼結体の特性", 粉体および粉

末冶金, 38(1991)971-975.

- 22) 小高雄一, 湯浅栄二, 吉田明: "メカニカルアロイングによる An-Ni 系金属間化合物の創製", 日本機械学会第7回機械材料・材料加工技術講演会論文集, (1999)215-216.

- 23) S.Hori, M.Tokizawa and N.Furushiro: "Super-plasticity in

advanced Materials", The Japan Soc. Res. on Superplasticity, Osaka, (1991).

- 24) R.Tiwari, S.N.Tewari, R.Asthana and A.Garg: "Mechanical properties of extruded dual-phase NiAl alloys", J. Mater. Sci., 30(1995)4861-4870.