

レーザーを用いたアルミニウム合金の表面改質技術の動向

中田 一博 ・ 富田 正吾

|||||
 解 説
 |||||

レーザを用いたアルミニウム合金の表面改質技術の動向

中田 一博*・富田 正吾**

Recent trends on surface modification technology for aluminum alloy by laser treatment

Kazuhiro NAKATA* and Shogo TOMIDA**

1. はじめに

古くから、アルミニウム合金の表面処理技術としては陽極酸化処理、クロメートやペーマイトに代表される化成皮膜処理、塗装およびめっき処理がある。これらの処理の目的は、防食、着色性、水ぬれ性、装飾などである。しかし、近年産業の高度化に伴いアルミニウムとその合金の利用が進み、同時に新しい表面機能の要求も高まってきた。このためさまざまな方法によりアルミニウムの表面高機能化の検討がなされつつある。また、積極的に表面に新機能を付与することを表現する意図から、用語も「表面処理」ではなく「表面改質」という用語を使う傾向が見られる。そこで本稿も、表面処理の新技术という意味から「表面改質」とした。

さて、本稿で紹介するレーザによる表面改質技術をアルミニウム合金に適用する背景にはつぎのようなことがある。すなわち、自動車をはじめ各種産業用機器および金型等において軽量化のために構造部材としてアルミニウム合金を使用するには、鉄鋼材料程度の硬さや耐摩耗性が要求される場合が多くなってきている。しかし、従来の陽極酸化処理、クロメートおよびめっき処理等では十分に対応できない。この理由としては、いずれの処理法でも形成される硬化層は数十 μm と薄く、面圧が大きい場合にはアルミニウム合金自身が変形しやすいため、容易に硬化層の破壊や剝離が生じてしまうためである。したがって、硬化層には硬さだけではなく、ミリオオーダーの厚膜が要求されるのである。アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術に関しては、(財)金属系材料研究開発センター(JRCM)がその調査結果を「アルミニウム表面ミリオオーダー硬化技術調査報告書」(平成元年)²⁾として公表しており、本誌においても、その概要が解説として掲載されている³⁾。また、これ以後の表面厚膜硬化技術の動向についての解説もなされている⁴⁾。これらの中

で、レーザを用いる方法は、大気中で処理ができることやレーザビームが高エネルギー密度熱源であるため、レーザ照射により高温の熔融部を得ることができ、高融点金属やセラミックスの添加が可能である。また、基材への入熱が少なく、熱影響も小さくなる。さらに、局所的な加熱溶解ができるため、部分改質も可能である等の利点があり、厚膜硬化層形成の可能性が高い技術の一つとして評価されている。

本稿では、アルミニウム合金の硬さ、耐摩耗性の向上を目的とした表面改質であるレーザによる表面厚膜硬化技術の動向について紹介する。

2. レーザの種類

表1に表面改質に使用されるレーザビームの種類と特性を示す。実際にアルミニウム合金の表面改質に適用しているレーザビームとしては、CO₂レーザおよびYAG(Nd-YAG)レーザのみである。いずれのレーザも発振効率⁵⁾が低く、アルミニウムに対しては反射しやすく、最も波長の長いCO₂レーザでは95%以上が反射

表1 表面改質に用いるレーザの種類と特徴

種 類	発振波長	発振出力	発振効率 (%)	
気 体	CO ₂ レーザ (連続, パルス)	10.6 μm	~25 kW	5~15
	Arイオンレーザ (連続)	488~515 nm	~25 W	0.01~0.1
	エキシマレーザ (パルス)	193~351 nm	~900 mJ	≤2.5
固 体	Nd-YAGレーザ (連続, パルス)	1.06 μm	~4 kW	0.1~3
	Nd-ガラス (パルス)	1.06 μm	~200 W (~2 Hz)	1~5
	ルビーレーザ (パルス)	694 nm	~400 W (~4 Hz)	0.1~0.5

* 大阪大学溶接工学研究所(茨木市)。Welding Research Institute of Osaka University (Ibaraki-shi, Osaka)。

** 富山県工業技術センター(高岡市)。Toyama Industrial Technology Center (Takaoka-shi, Toyama)。

受理日:平成7年8月14日

してしまふ。このため、表面に吸収剤を塗布したり、表面粗さを大きくするなどして、レーザを吸収しやすくしている。レーザがいったん吸収され、基材が溶融すると吸収率は増加するため、大出力が得られるCO₂レーザを用いればミリオーダーの厚い硬化層を得ることができる。したがって、厚膜硬化層の形成には主としてCO₂レーザが使用されることが多い。

3. 表面厚膜硬化法の種類とその方法

3.1 表面厚膜硬化法の種類

レーザを用いた厚膜硬化の方法としては、一つには急冷凝固法がある。これはアルミニウム合金表面を再溶融・急速凝固させることにより、微細組織、過飽和固溶体、非平衡相を形成する方法である。この方法では、凝固時の冷却速度を速くさせるため、試料移動速度(試料が固定ならレーザビーム移動速度)を速くする必要がある。したがって、溶込み深さは試料移動速度が速くなるほど浅くなるため、硬化層の厚膜化には限度がある。

つぎに、表面溶融合金化(合金化)法と呼ばれる方法があり、これは表面を溶融し、溶融部に各種物質を添加して、複合・合金化層を形成する方法である。さらに、表面の溶融の程度を少なくし、硬化物質を溶着する肉盛法もある。これらは表面の溶融の程度により区別しているが、厳密な区別はつけにくい。このため、本稿ではこれらを合金化法としてまとめて表現する。合金化法はその原理から厚膜化が容易な方法であり、つぎにその内容について述べる。

3.2 合金化物質

表面硬化および耐摩耗性の向上を目的としたレーザ合金化に用いる合金化物質は、表2に示すように、(1)基材溶融アルミニウムと反応して化合物を形成するものと、(2)ほとんど反応しないものに大別される。すなわち、アルミニウムと反応するもので(a)の窒素や酸素および(b)の半金属元素であるボロンや炭素はそれぞれAlN(HV1200)、Al₂O₃(HV2000)、AlB₁₂(HV3300)およびAl₄C₃(モース硬度8)を形成し、硬化に寄与する。さらに、シリコンはそれ自身がアルミニウム合金の耐摩耗性を向上させる元素として有効である。さらに、(c)の金属元素は、表3に示すように、アルミニウムと金属間化合物を形成するものであり、目的とする硬さに応じて選択すればよい。

つぎに、(2)では硬質セラミックス粒子を溶融アルミニウム中に分散させることにより、セラミックス複合化層(MMC)を形成するものであり、粒子密度の増加に伴って、平均硬さは増加する。セラミックス粒子に対して硬さ以外に要求される性質としては、レーザ照射によ

表2 合金化物質の分類

(1) 基材アルミニウムと反応して化合物を形成するもの	(a) 窒素(N), 酸素(O) (非金属元素)
	(b) B, C, Si (半金属元素)
	(c) 金属元素
(2) 化合物を形成しない(しがたい)もの	セラミックス(非金属)

表3 アルミニウム基金属間化合物の硬さ

HV < 500		500 ≤ HV < 700		700 ≤ HV	
化合物	HV	化合物	HV	化合物	HV
AuAl ₂	190~240 ¹⁾	Cr ₂ Al ₁₁	500~600 ⁴⁾	Co ₂ Al ₉	650~750 ²⁾
CaAl ₄	200~260 ²⁾	CuAl ₂	400~600 ²⁾	CrAl ₇	500~700 ²⁾
HfAl ₃	400~480 ²⁾	CuAl	600 ⁵⁾	FeAl ₃	800 ²⁾
Mg ₅ Al ₃	200~340 ²⁾	MnAl ₅	540~560 ²⁾	Fe ₄ Al ₁₃	700~800 ⁴⁾
Nd ₃ Al ₁₁	350 ²⁾	NbAl ₃	490~510 ²⁾	NiAl	300~700 ⁵⁾
ReAl ₁₂	360 ²⁾	TaAl ₃	535 ²⁾	NiAl ₃	700~770 ²⁾
SbAl	300 ²⁾	ThAl ₃	520 ²⁾	Ni ₂ Al ₃	1100 ²⁾
ScAl ₃	255 ²⁾	UAl ₄	530 ²⁾	ThAl ₂	730 ²⁾
SrAl ₄	150~300 ²⁾			TiAl ₃	400~700 ²⁾
TiAl	170~240 ³⁾			ZrAl ₃	427~740 ²⁾

1) 為政：金属，1984. No. 11, 9.30.

2) L. F. Mondolfo: ALUMINUM ALLOYS, (1976).

3) 辻本ら：日本金属学会シンポジウム予稿，金属間化合物の塑性，(1984)，P. 22

4) 山口，馬越：金属間化合物，日刊工業新聞社(1984).

5) 渡辺：日本金属学会会報，Vol. 7 (1968)，303.

る熱劣化を起こさないような高融点であること、また熔融アルミニウムと反応しにくいことが挙げられる。この点についてはTiB₂、TiC、BN および Si₃N₄ が反応しにくいセラミックスであり、MMC の分野では Al₂O₃ や SiC がよく用いられている。

3.3 合金化物質の添加方法

合金化物質を添加する方法としては、図1に示すようにレーザー照射前に基材表面にコーティングする方法とレーザー照射中に溶融部に直接添加する方法に分けられる。

3.3.1 コーティング法

コーティング法には粉末塗布法、蒸着法、めっき法、溶射法およびクラッド法がある。粉末塗布法はあらかじめ合金化粉末をバインダ（結合材）を用いて基材に塗布・乾燥しておき、この部分にレーザー照射し基材表面と一緒に溶融する方法である。これは粉末の種類や形状に関係なく適用できる簡便な方法である。しかし、塗布層の厚さやその均一性が合金化層の特性に直接関係するため、塗布層厚さの正確な制御が重要であり、実用化のためには自動化が必要であろう。また、バインダには粉末塗布のしやすさ、レーザー照射時の耐剝離性、合金化部への混入による悪影響の程度などを考慮して適当なものを選ぶ必要がある、アルコール、アクリル溶液、かんてんなどが使用されている。

つぎに、めっき法、溶射法およびクラッド法は、あらかじめ基材表面に合金化物質のコーティング層を形成しておく方法である。塗布法に比べると層厚さの制御性に優れている。また、コーティング層は粉末塗布法による層に比べて緻密で、層の厚さも均一である。このため、レーザー照射後の合金化層も均一になりやすいと考えられる。しかし、レーザー照射時にコーティング層が剝離しないように基材との密着性の良好な物質およびコーティング法の組合せを選ぶ必要がある。したがって、合金化物質としては金属物質が主で、セラミックスの利用は困難

であろう。

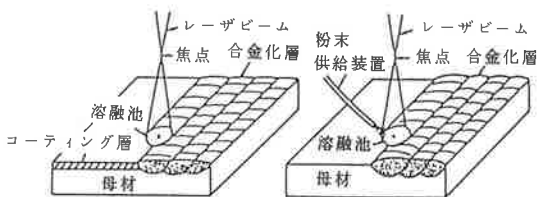
3.3.2 供給法

供給法はレーザー照射と同時に行える利点があり、コーティング法のような前処理が不要であり、また基材形状によらず必要な場所に合金化層を形成できる特長がある。供給法には粉末供給法、ワイヤ供給法およびガス法がある。粉末供給法では密度、粒度、形状の異なる粉末を一定速度で供給する装置が必要であり、また溶融部に粉末を効率よく供給するために、供給ノズルの入射角度やねらい位置を正確に制御する必要がある。つぎに、ワイヤ供給法は合金化物質をワイヤ（線材）の形で溶融部に直接供給する方法であり、ワイヤは主として金属物質であるが、金属とセラミックスの複合ワイヤの利用も注目されている。ガス法は熔融アルミニウムと反応するガス（窒素、酸素など）雰囲気中でレーザー照射するものである。具体的には、このガスをシールドガスとして用いてレーザー照射する方法とチャンバ内にガスを導入して外部よりレーザー照射する方法がある。しかし、この方法単独での効果は小さく、むしろ他法との併用が有効である。

4. 表面厚膜硬化の研究例

4.1 急冷凝固法

急冷凝固では基材の合金量が多いほど、また凝固時の冷却速度が大きいほど硬さは増加する。図2は De Mol ら⁶⁾が Al-Cu 合金（～40 mass%Cu）において銅量をパラメータとし、レーザー移動速度と硬さの関係を示したものである。銅量の多いほど移動速度の増加に伴う硬さの増加の程度は大きく、Al-40 mass%Cu で移動速度125 mm/s の場合、硬さは HV470 にまで達した。また、Al-13Si-2Cu-2Ni 合金については冷却速度が 5×10^3 °C/s では硬さ HV150 であるのが、 1.2×10^5 °C/s になると HV240（厚さ200 μm）にまで増加した例がある⁷⁾。しか



- (1) コーティング法
 (a) 粉末、箔塗布法
 (b) 蒸着法
 (c) めっき法
 (d) 溶射法
 (e) クラッド法
- (2) 供給法
 (a) 粉末供給法
 (b) ワイヤ供給法
 (c) ガス法

図1 レーザ合金化法における合金化物質の添加方法

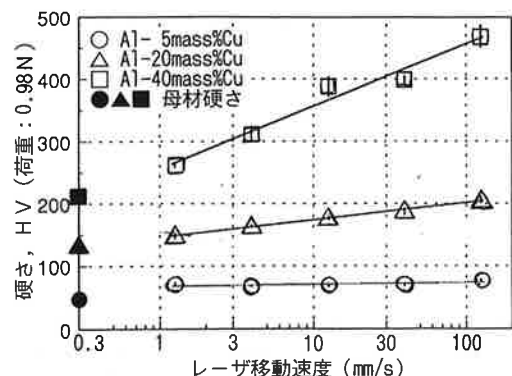


図2 レーザ急冷凝固法による Al-Cu 合金の表面硬化例 (De Mol ら⁶⁾)

し、このような高合金の場合においては硬さの増加が見られたが、一般のアルミニウム合金では硬さの増加は小さいようである^{8),9)}。

4.2 合金化法

アルミニウム合金の表面合金化（肉盛）については、表2および表3に示したように、硬化に寄与する合金化物質が多く、かつ厚膜化の可能性が高い方法であるため、これまで研究が活発になされている。以下にいくつかの研究例を述べる。

まず、金属および半金属物質を用いた合金化では、チタン^{10),11)}、ニッケル^{12),13)}、ニオブ¹⁴⁾、鉄^{15)~17)}、銅¹⁸⁾、シリコン^{19)~21)}、ボロン^{22),23)}などの単独添加による効果が検討されている。シリコン以外はアルミニウムとの金属間化合物を形成し、硬さや耐摩耗性の改善に寄与している。チタンについては、CO₂ レーザを用いて純アルミニウムに対して粉末塗布法により合金化を行うと、TiAl₃ や TiAl₂ が生成し、硬さ HV400~600 で厚さ0.8 mm の硬化層が得られている^{10),11)}。Jobez ら¹²⁾は Al-Si-Cu 系铸造合金表面に電気めっきやプラズマ溶射により厚さ16~100 μm のニッケル膜をコーティングした後、CO₂ レーザ照射により Al₃Ni や Al₃Ni₂ 金属間化合物が分布した合金化層を形成した。合金化層の硬さは HV200~600、厚さは0.3 mm であった。また、溶射膜では、レーザの吸収率がめっき膜より高くなることを明らかにしている。これは溶射膜の表面粗さが、めっき膜の場合より大きいためであり、表面粗さはレーザ合金化の効率化を図る重要な因子の一つであることを意味している。Petrov ら¹⁴⁾はニオブとアルミニウムの混合粉末を粉末供給装置により添加し、Al₃Nb が生成して硬さ HV250程度、厚さ0.7 mm の合金化層を形成した。そして、この表面を再溶融することにより Al₃Nb を微細化し、表面から0.3 mm までの層の硬さを HV500~650まで増加させることができた。

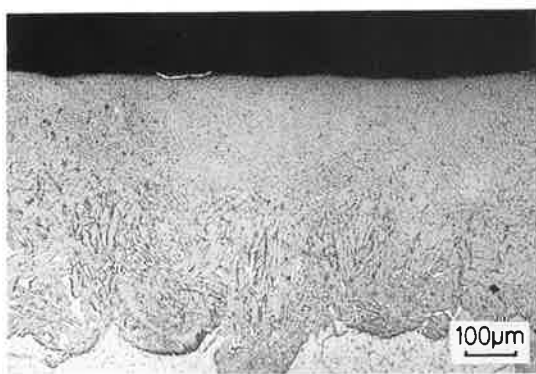


図3 レーザ合金化法により作成した鉄合金化層の組織（基材：5052合金）

Gifnes ら¹⁶⁾は鉄溶射膜に対してレーザ照射の光学系²⁴⁾をディフォーカスビーム方式とインテグレーションミラー方式の2種類を用いて合金化を行った結果、照射面積の小さいディフォーカスビーム方式ではエネルギー密度が高く、溶融部の温度も高くなり十分な溶融合金化が行われたことにより、硬さがHV360にまで達する均一な合金化層が形成されることを示した。

著者ら^{17),18),21)}は5052合金に対して鉄、銅およびシリコンの各粉末とアルミニウム粉末との混合粉末を粉末塗布法により添加し、合金化層形成に及ぼす試料移動速度、ビームの焦点はずし距離の影響、硬さおよび耐摩耗性について検討した。なお、溶融部を攪拌させ均一化を図るため、光学系には試料移動方向に対して垂直にビームを走査させるビームスキッピング方式²⁴⁾を採用した。

図3に鉄合金化層の断面組織を示す¹⁷⁾。合金化条件により形成される組織は異なるが、この場合全面に微細な針状の FeAl₃ 化合物が緻密に分布した組織となっており、硬さがHV450で厚さ約0.6 mm であった。図4にEPMAで分析した合金化層中の鉄含有量と硬さの関係を示す¹⁷⁾。鉄含有量とともに硬さは増加し、40 mass%以上で硬さはHV600以上となった。しかし、この領域では組織が塊状の Fe₂Al₅ になり、割れが発生しやすくなる。したがって、図3で示したように鉄含有量が約30~40 mass%の微細な針状の FeAl₃ が形成できれば、硬さ HV300~550に達する割れのない良好な合金化層が

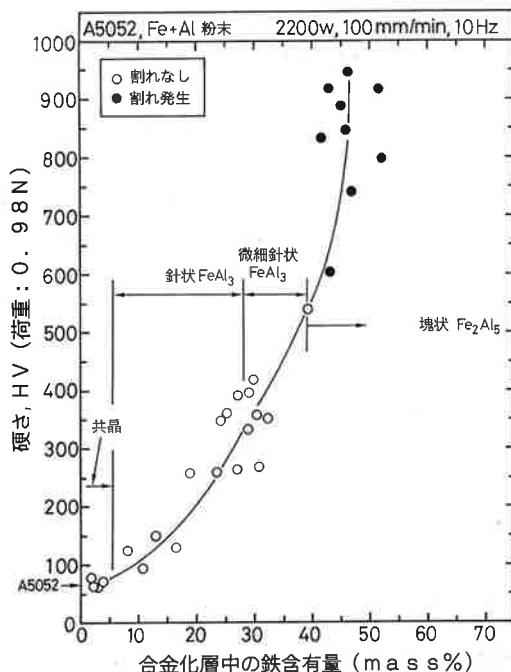


図4 鉄合金化層中の鉄含有量と硬さの関係

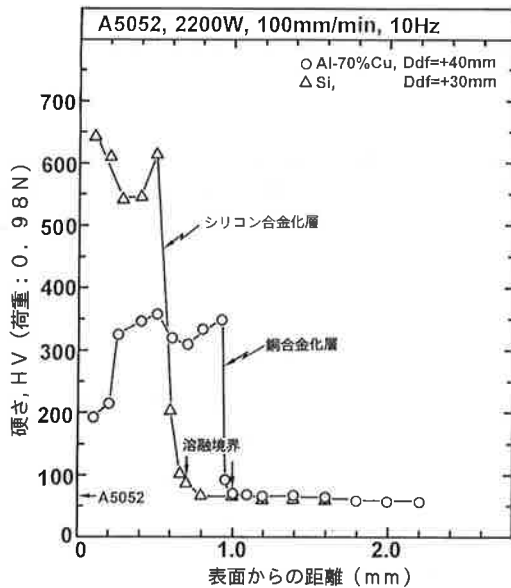


図5 銅およびシリコン合金化層の断面硬さ

期待できる。さらに、図5に銅およびシリコンの各合金化層の断面硬さ分布を示す。銅合金化層ではθ相(CuAl₂)およびシリコン合金化層ではそれ自身が硬い初晶シリコンがそれぞれ晶出した過共晶組織となっており、硬さはそれぞれHV300~350およびHV550~600であった。なお、これ以上の硬さを得ることは可能であるが、割れが発生しやすくなった。

つぎに、銅およびシリコン合金化層の耐摩耗性を評価するため、大越式迅速摩耗試験により比摩耗量を測定し、硬さに対応させた結果を図6に示す。いずれも比摩耗量は硬さの増加とともに減少し、耐摩耗性は向上するが、硬さがHV200あるいはHV300を越えると比摩耗量はわずかに減少する程度であり、耐摩耗性は変わらない。このことは割れなどの欠陥が発生しない程度に硬さを増加させれば、耐摩耗性は改善されることを示している。

さらに、岩佐ら²⁵⁾は16種類の金属元素に対して単独添加による合金化を行い、合金化層の表面硬さ(最大値)を測定し、図7に示すようにまとめている。図中の銅からクロムまでの金属物質は合金化によりHV600以上の硬さを得ることができたが、合金化物質の融点アルミニウムの融点以下およびアルミニウムの沸点以上では良好な合金化層が形成されず、硬さはHV200以下と低かった。また、ニッケルとタンタルの複合添加による合金化も行っており、得られた合金化層は鉄系高クロム高炭素焼結材並の耐摩耗性を示した。さらに、ニッケル合金やNi-Alブロンズのレーザー肉盛による硬さおよび耐摩

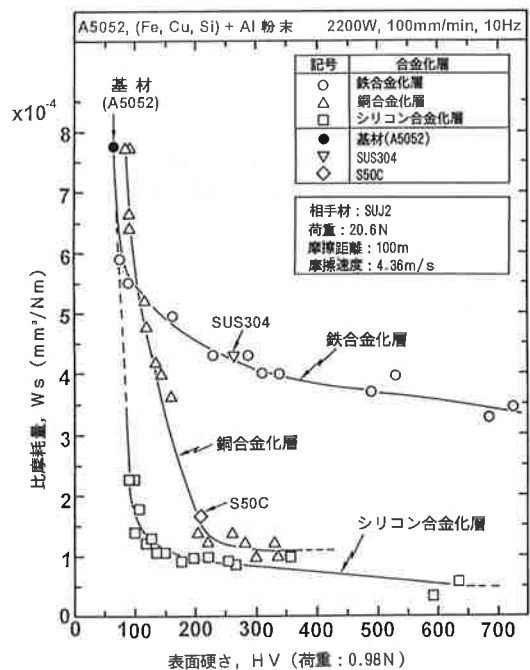


図6 鉄、銅およびシリコン合金化層の硬さと比摩耗量との関係

耗性の改善例もある²⁶⁾。

Yasunagaら²⁷⁾はアルミニウム、クロムおよびチタン粉末を塗布した純アルミニウム板を酸素や窒素ガス雰囲気中でCO₂レーザー照射することにより、Al₂O₃、Cr₂O₃およびTiNを形成させた。これらは厚さ50μm以下の薄膜であるが、硬く、耐摩耗性に優れていた。

つぎに、セラミックスを用いて複合化層を形成した例としては、SiC^{28),29)}およびTiC, TiB₂, TiNなどのTi系セラミックス^{22),23),30),31)}の単独添加によるものがある。

Riccardiら²⁸⁾は7075合金にSiC粉末を塗布し、レーザーの吸収をよくするためにさらにカーボン塗布することにより、1.2kWの低出力のCO₂レーザーで複合化層を形成することができた。その厚さは0.8mmで硬さはHV150~230と低いが、耐摩耗性の改善がなされた。Ayersら^{30),31)}は各種アルミニウム合金に対してTiC粉末を粉末供給装置により添加し、最大体積率60%の複合化層を形成し、その耐摩耗性は基材の38倍まで向上した。著者の一人^{22),23)}は純アルミニウムに対してTiC, TiN, TiSi₂およびTiB₂粉末を粉末塗布法により添加し、複合化層を形成した。図8にTiB₂複合化層の断面組織を示す。厚さは約0.5mmで硬さはHV500~600であり、割れや気孔は見られず良好な複合化層が得られた。

また、セラミックスと金属の複合添加の例としては、Al-Si-Mg合金およびAl-Zn-Mg-Cu合金に対してSiC

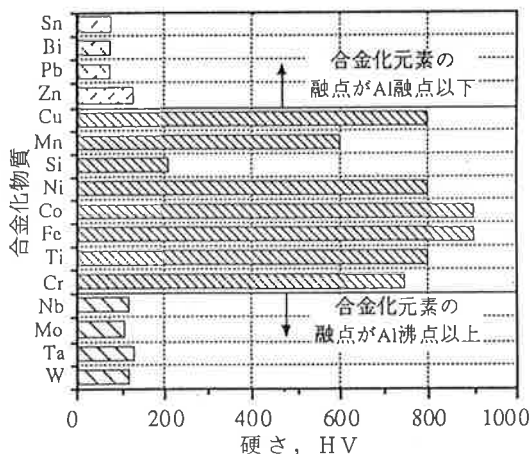


図7 各種合金化物質の単独添加により作成した合金化層の表面硬さ(岩佐ら²⁵⁾)

を体積率45%までの範囲でAl-12%Si合金粉末およびシリコン粉末の3種類を混合した粉末を粉末供給装置により添加することにより、マトリックスがAl-40%Si合金のSiC(体積率36%)複合化層が形成されている³²⁾。さらに、Al-SiC複合材の表面にNi, Co, Cr等を含む金属塩を塗布し、レーザ照射することにより、厚さ0.1mmで硬さHV330~1700のNi-Cr-Co-B合金化層を形成している³³⁾。この合金化層は耐摩耗性を改善させるとともに耐食性にも優れていることが示された。

ここまではレーザ合金化の研究例を紹介してきたが、最後に実用化されている例を紹介する。

図9は自動車用アルミニウム合金製シリンダヘッドに対してバルブシート用合金をレーザ肉盛りした例である³⁴⁾。バルブシート用合金はレーザ肉盛りに開発された二液相分離型のCu-Ni-Fe-Si-B系およびCu-Ni-Co-Mo-Fe-Cr-Si系合金で、肉盛り部では硬質粒子が分散した複合化層が形成され、耐熱、耐摩耗性に優れていることが示された³⁵⁾。

5. おわりに

本稿では、レーザを用いた表面溶融法によるアルミニウム合金の表面厚膜硬化技術についての現状を述べた。この分野は研究例が多くなり活発化してきたが、まだ研究開発段階である。しかし、この技術は金属による合金化やセラミックスによる複合化が可能であり、多くの産業分野への適用が期待される。また、これまでの目的機能は表面硬化や耐摩耗性であったが、今後は耐熱性、耐食性、磁気特性などさまざまな機能を付与させるための技術開発が望まれよう。さらに、表面厚膜硬化技術に関してはレーザに限らず他のプロセスによっても研究開発

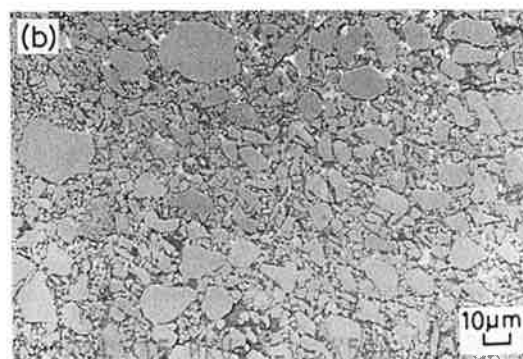
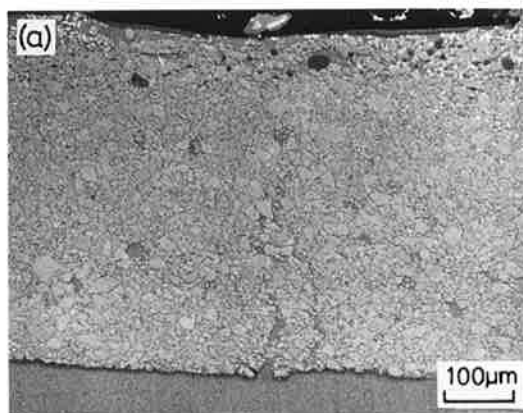


図8 レーザ合金化法により作成したTiB₂粒子複合層の組織(基材:1070アルミニウム)

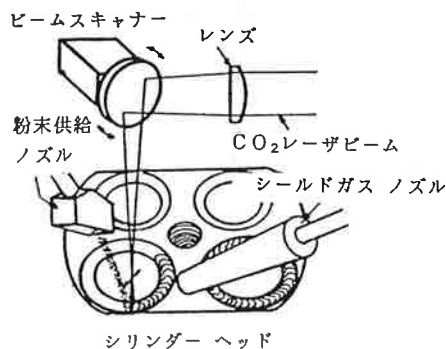


図9 自動車用シリンダヘッドへのレーザ肉盛の実施例(河崎ら³⁴⁾)

が盛んに行われており、一部では実用化もされつつある。そこで、レーザと他のプロセスとの複合処理による研究も期待されるところである。

参考文献

- 1) 村川享男: 軽金属, 38 (1988), 485.
- 2) ㈱金属系材料研究開発センター: アルミニウム表面ミリオオーダー硬化技術調査報告書, (1990).

- 3) 松田福久：軽金属, **40** (1990), 746.
- 4) 中田一博：熱処理, **35** (1995), 99.
- 5) レーザ学会編：レーザープロセッシング, 日経技術図書, (1990), 36.
- 6) J. L. De Mol van Otterloo, D. Bagnoli and J. Th. M. De Hosson: *Acta metall. mater.*, **43** (1995), 2649.
- 7) B. Vinet and S. Paidassi: *Rapidly Solidified Crystal Alloys*, (1985), 291.
- 8) 山口隆洋：溶接技術, **33** (1985), 43.
- 9) W. Hiller: *Rev. Soudure*, **36** (1980), 159.
- 10) F. Matsuda and K. Nakata: *Proc. 2nd Int. Conf. Power Beam Technology*, TWI, UK, (1990), 297.
- 11) 上西啓介, 杉本明義, 小林紘二郎：溶接学会溶接冶金委員会資料, WM-1459-92, (1992).
- 12) S. Jobez, J. M. Pelletier and A. B. Vannes: *Proc. 2nd IFHT Seminar "Surface Engineering with High Energy Beams"*, (1989), 317.
- 13) W. J. Tomlinson and A. S. Bransden: *J. Materials Science Letters*, **13** (1994), 1086.
- 14) P. Petrov, R. Vilar and A. Almeida: *Surface Modification Technologies VIII*, The Institute of Materials, (1995), 345.
- 15) M. Pierantoni, J. D. Wagniere and E. Blank: *Materials Science and Engineering*, A110 (1989), L17.
- 16) L. Gifnes and A. Olsen: *J. Materials Science*, **29** (1994), 728.
- 17) 富田正吾, 中田一博, 向山俊博, 松田福久：溶接学会論文集, **12** (1994), 295.
- 18) 富田正吾, 中田一博, 松田福久：軽金属学会第86回春期大会講演概要, (1994), 239.
- 19) A. M. Walker, W. M. Steen and D. R. F. West: *Proc. Aluminum Technology '86*, The Institute of Materials, (1986), 88.
- 20) W. J. Tomlinson, J. R. McAra and A. S. Bransden: *Surface Engineering*, **6** (1990), 213.
- 21) 富田正吾, 中田一博, 松田福久：溶接学会全国大会講演概要集, **55** (1994), 316.
- 22) F. Matsuda and K. Nakata: *Trans. Welding Research Institute, Osaka Univ.*, **17** (1988), 457.
- 23) 松田福久, 中田一博：溶接学会全国大会講演概要集, **44** (1989), 176.
- 24) 富田正吾：表面技術, **43** (1992), 181.
- 25) 岩佐 孝, 郡司貴浩, 岡部伸治, 渡部直也：レーザー熱加工研究会論文集, **28** (1992), 109.
- 26) Y. Liu, J. Koch, J. Mazumder and K. Shibata: *Metallurgical and Materials Transactions B*, **25B** (1994), 425.
- 27) N. Yasunaga: *Proc. LAMP '87, Osaka*, (1987), 485.
- 28) G. Riccardi, M. Cantello, G. Molino, W. Varani and E. Carlet: *Proc. 2nd IFHT Seminar*, (1989), 415.
- 29) C. Hu and T. N. Baker: *J. Materials Science*, **30** (1995), 891.
- 30) J. D. Ayers and R. N. Bolster: *Wear*, **93** (1984), 193.
- 31) K. P. Cooper and J. D. Ayers: *Surface Engineering*, **1** (1985), 263.
- 32) T. Liechti and E. Blank: *Surface Modification Technologies VIII*, The Institute of Materials, (1995), 420.
- 33) Madhav Rao Govindaraju and P. A. Molian: *J. Materials Science*, **29** (1994), 3274.
- 34) 河崎 稔, 小山原嗣, 加藤真司, 神田陸美, 森和彦：レーザー熱加工研究会論文集, **27** (1992), 153.
- 35) 田中浩司, 斎藤 卓, 志村好男, 森 和彦, 河崎稔, 小山原嗣, 村瀬博之：日本金属学会誌, **57** (1993), 1114.