

鑄造工学

第七十六卷

第六号

別

刷

特集「鑄物の表面改質」

アルミニウム合金の厚膜表面改質

大阪大学接合科学研究所 中 田 一 博

解説 特集「鋳物の表面改質」

アルミニウム合金の厚膜表面改質



Review Paper
 J. JFS, Vol. 76, No. 6 (2004) pp. 499~505
 Special Issue on Surface Improvement of Castings

中田一博*

Surface Modification with Thick Layer for Aluminum Alloy

Kazuhiro Nakata*

キーワード：アルミニウム合金，表面改質，表面硬化，溶融合金化，複合化，肉盛

1. はじめに

近年，特に注目されている自動車や鉄道車両などの輸送機器のアルミ化に見られるように，アルミニウム合金は構造物の軽量化を進めるうえで鍵を握る材料となっている。軽量材の中でアルミニウム合金はMg及びTiよりも安価であり，かつリサイクルが容易なためにプラスチック・樹脂のような産業廃棄物処理の問題は発生しない。しかし，構造用材料としてのアルミニウム合金の欠点の一つに，鉄鋼材料に比して耐摩耗性が著しく低いことが挙げられる。これを改善するために古くより硬質アルマイトやめっき技術が適用されてきた。しかし，近年アルミニウム合金をより厳しい環境下の構造用材料に適用しようとしており，これに伴い鉄鋼材料における浸炭焼入れや窒化処理のような厚膜表面硬化処理技術の開発が強く求められてきている。この理由としては，従来の表面処理では形成される硬化層の厚さは数10 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て容易に硬化層の破壊や剥離が生じるためである。したがって，硬化層には硬さだけでなく，ミリオーダーの厚膜が必要とされる¹⁾。

本報では，アルミニウム合金表面に厚膜硬化層を形成する代表的な方法として，エネルギー密度の極めて高い集中熱源を利用してアルミ製品の必要な部分にその場で厚膜表面改質層を形成するプロセスについて解説する。

2. アルミニウム合金の表面硬化技術の現状

図1はこれまでに公表されたアルミニウム合金の表面改質に関する特許及び文献より表面硬化層の硬さと厚さとの関係をそれぞれの表面硬化法とともに表示したものである。両者の関係は「L字形」を示しており，2つのグループに分けることができる。すなわち，1つは，硬さは比較的低いものの，厚さはミリオーダーの厚膜が容易に得られる方法であり，鋳ぐるみや複合化などの鋳造法と溶接用熱源であるティグアーク (TIG)，ミグアーク (MIG)，プラズマアーク (PTA)，レーザビーム (LB)，電子ビーム (EB) を用いる表面局所溶融法(合金化法・肉盛法)がある。もう1つの方法は，厚さは数 μm から高々0.3 mm 程度までと薄いものの，硬さはHV 800~1000 からそれ以上の高い硬さが得られる方法であり，アルミニウム合金表面に硬質物質をコーティングする技術である。溶射 (S)，めっき (P) やイオンプレーティング (I) などがあり，硬質アルマイトもこの技術に属す。

図2は表面改質層断面形状のプロセスによる違いを示す。前者の表面局所溶融法のうち合金化法はアルミニウム合金

図2は表面改質層断面形状のプロセスによる違いを示す。前者の表面局所溶融法のうち合金化法はアルミニウム合金

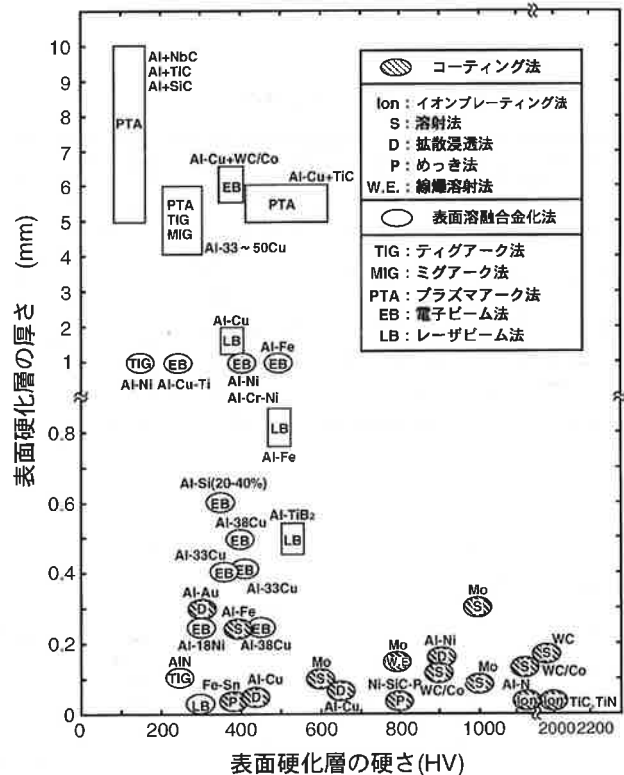


図1 これまでに公表されたアルミニウム合金の表面硬化層の硬さと厚さの関係。

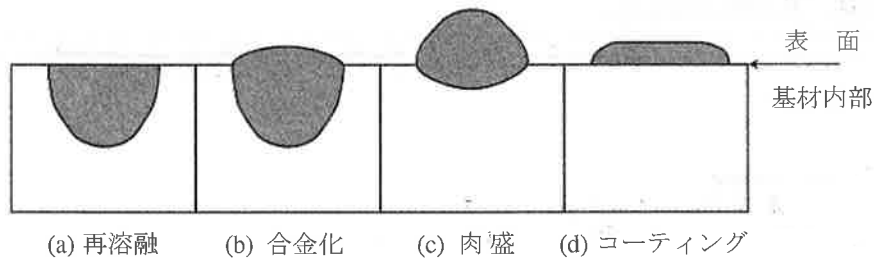


図2 厚膜表面改質層断面形状のプロセスによる違い。

表面を局部的に溶融し、そこに金属やセラミックス粉末などを添加し、基材合金と反応させて新しく合金化(複合化)層を形成する方法である。基材が鑄物の場合には、単なる再溶融処理でも鑄造欠陥の除去と鑄造組織の微細化による機械的性質の改善ができるが、合金化法ではより一層の機械的性質の向上と新しい機能の付与が期待できる。このために合金化物質とその組織制御の開発が進められている。肉盛法は基材の溶融は必要最低限に留めて、予め成分調整された材料を溶融肉盛する方法である。いずれも基材との密着性は優れているが、実用的には処理後の表面を滑らかに仕上げる必要があるために、この面での対策も不可欠である。後者のコーティング法では、厚膜化を図るために、成膜速度の迅速化、組織傾斜化などによる残留応力の低減及び基材の前処理(下地処理)などによる密着性の改善が今後の検討課題である。

3. 表面局所溶融合金化法

3.1 表面局所溶融用熱源

既に述べたように表面層を局部的に溶融するために、その熱源にはエネルギー密度の大きな溶接用熱源が用いられる。表1に代表的な熱源の特徴を比較して示す。

3.2 各種プロセスの特徴

3.2.1 アーク合金化法

アーク熱源にはティグアーク、ミグアーク及びプラズマアークがある。これらの模式図をそれぞれ図3(a)、(b)及び(c)に示す。すでに表1に示したようにプラズマアークのエネルギー密度はティグ・ミグアークよりもかなり大きく、アークと電子ビーム・レーザービームとの中間に位置する。これは、タングステン電極と銅アノード間で発生させたプラズマガスをアノードのオリフィスで細く絞るためであり、このため、アークよりも基材表面層の溶融深さを制御しやすく、かつ比較的高速度で連続溶融することが可能である。またセラミックス粉末や金属粉末を赤熱したタングステン電極に接触させることなく、1万度前後の高温のプラズマアーク気流に乗せて溶融池内に注入可能であり、基材表面に厚さが数mmから数10mm程度の複合化・合金化層を連続的に形成することができる。

エネルギー密度が比較的小さいアーク法では、表面局所溶融には大入熱が必要なために溶融部は大きくなり、厚膜でかつ一度の処理で10から15mm程度の幅広の合金化層を形成でき、大面積合金化層を形成するのに適している。しかし必然的に母材への熱影響や変形は大きくなる。また、合金化物質の添加法に制約があり、ティグ法では、棒や線

表1 表面局所溶融熱源の特徴。

プロセス	パワー密度 (W/mm ²)	硬化層厚さ	熱影響の程度	硬化物質添加方法	処理雰囲気	装置コスト
ティグアーク (TIG)	~150	10mm程度	大	棒・線材 コアードワイヤ	大気圧	100~200万円
ミグアーク (MIG)	~150	10mm程度	大	線材 コアードワイヤ	大気圧	100~200万円
プラズマアーク (PTA)	~1000	20mm程度	大	棒・線材 粉末材	大気圧	1000~2000万円
電子ビーム (EB)	10000以上	10~15mm程度	小	棒・線材(静置法) プリコート	高真空	1~2億円
レーザービーム (LB)	10000以上	数mmまで	小	棒・線材 粉末材 プリコート	大気圧(減圧)	1~2億円

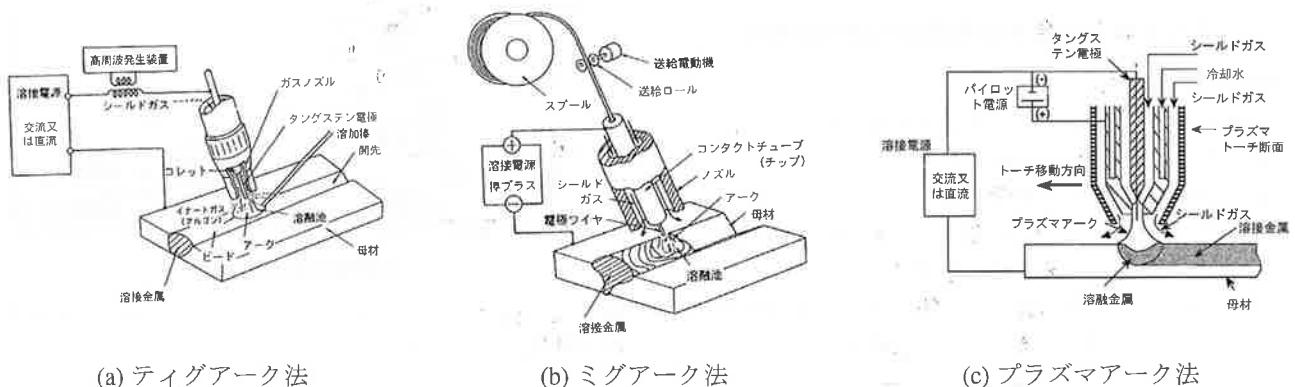


図3 各種アーク法の模式図

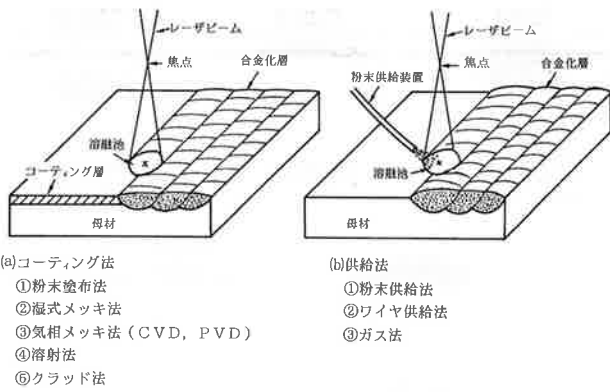


図4 レーザ合金化法の模式図（多層法と合金化材料の添加法）。

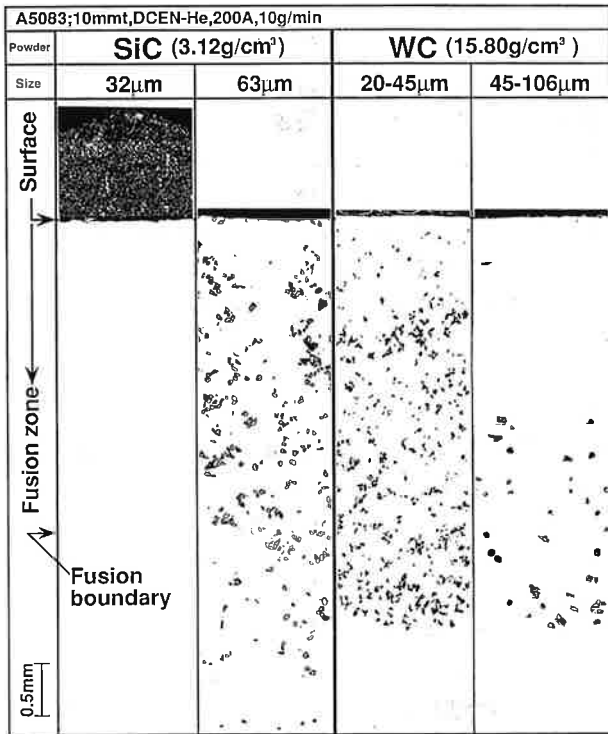


図9 プラズマアーク法によるSiC及びWC炭化物粒子添加複合金化層断面の粒子分布状態と粒子径の影響。

材、ミグ法では線材に限定される。しかし、特にティグ法は装置コストが低く、かつ簡便で手動操作ができ、便利のために補修肉盛等に多用される。

3.2.2 高エネルギービーム法

アーク法に対してエネルギー密度の大きな熱源である電子ビームやレーザービームを用いる方法では、小入熱で比較的厚膜で、かつ幅の狭い合金化層を形成できるため、熱影響や変形を嫌う小型・精密部品の局所合金化処理に適している。図4にレーザービーム法の模式図を示す。レーザービーム法はアーク法と同様に大気中での処理が可能であるが、母材表面での反射のためにエネルギー吸収率が悪く、溶融層の厚さは1mm程度である。出力が数kW級の炭酸ガ

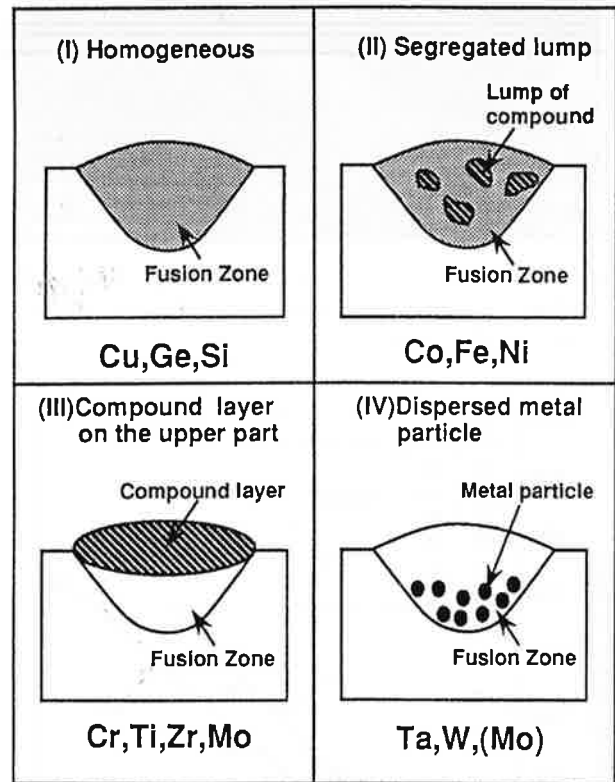


図5 金属添加合金化層断面における形成組織形態の模式図。

スレーザやNd:YAGレーザが用いられるが、最近では吸収率がより大きい半導体レーザの適用も可能になってきている。合金化材料の添加方法には、予め母材表面に添加材料をコーティングした後にレーザービームを照射し、母材とともに溶融して合金化層を形成する方法（プリコート法）とレーザービームを照射してできた溶融池に棒・線材や粉末状の添加材を直接投入して溶融混合し、合金化層を形成する方法がある。一方、電子ビーム法は高真空室内での処理と電磁気的な作用のために粉末は使用困難であり、添加方法はプリコート法や棒・線材の静置法に限定され、また材料も導電性材料に限定される。しかし、材料表面でのビームエネルギーの反射は無く、かつ一般に数10kW級の高出力装置が普及しているために、数10mmの厚膜処理を高速で行うことが可能であり、また高融点材料の適用もできる。なおいずれもビームの高速ウイーピング手法や多層法を適用することにより、幅広の合金化層を得ることも可能である。しかしいずれも装置コストはアーク法に比して著しく高い欠点がある。

3.3 プラズマアーク法による合金化層の特性と合金化材料との関係

代表的な合金化材料にはガス、金属（合金）、セラミックスがある。ガスは硬化に対する効果が小さいので、ここでは金属とセラミックスの効果について多様な種類が検討可能なプラズマアーク法により得られた結果^{2~11)}を概説する。

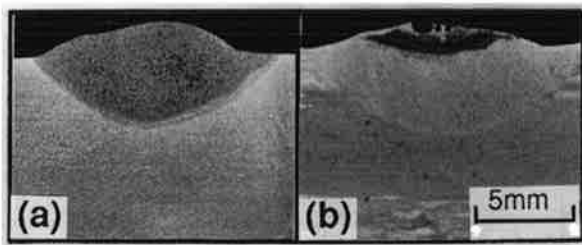


図6 プラズマアーク法による金属添加合金化層断面の形成組織例, (a)Si添加(均一組織), (b)Ti添加(表層化合物形成), 基材: A5083合金.

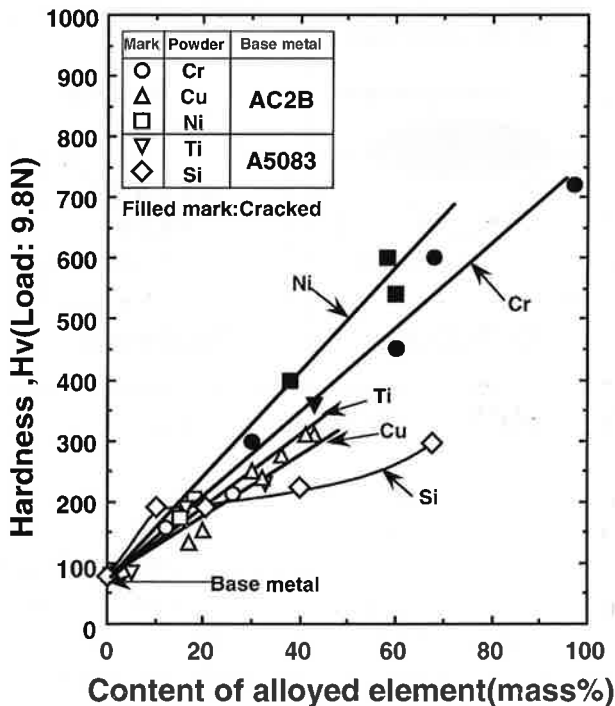


図7 プラズマアーク法による合金化層硬さに及ぼす各種合金添加量の影響 (基材: AC2B, A5083; 図中黒印は割れ発生).

(1) 金属^{4-8, 10, 11)}

金属粉末添加では, 熔融アルミニウムとの反応により合金化層を形成し, 主として硬質のAl基金属間化合物などにより, 合金化層の硬さを増加させる. 得られる合金化層の形成組織はAlと添加元素の状態図にほぼ従う. 各種金属粉末に対して検討した結果, 合金化層の形態は図5に示す4形態に分類される^{10, 11)}.

Alと共晶反応を有し, かつ液相温度も比較的低いCuやSiでは均一な合金化層が得られるが, CrやTiのように包晶, 偏晶反応を有し, 液相温度の高い金属粉末では, 表面に化合物を形成し, 均一な合金化層は得られにくい. また, Niのように包共晶反応を有する場合には, 両者の中間的な形態を示し, 添加量が少ない場合には比較的均一な合金化層が得られる^{4, 5)}. さらに, 融点が3000℃を超えるTaやWでは, プラズマ中でも十分には溶解しないために, 溶解アルミニウムとはほとんど反応せずにそのまま

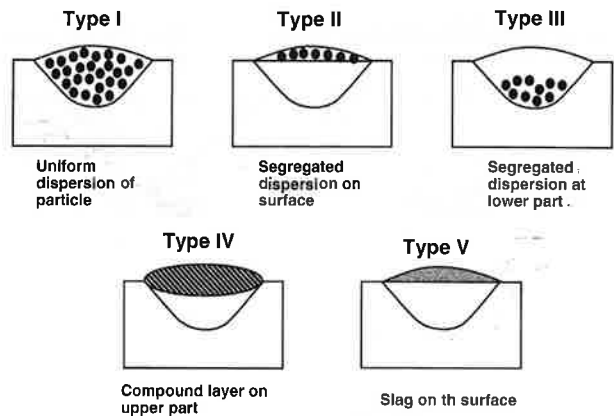


図8 セラミックス粉末添加複合金化層断面における形成組織形態の模式図.

金属粒子として合金化層内に混合された形態となる^{10, 11)}.

図6に代表的な合金化層の断面マクロ組織例を示す.

図7は合金化層の合金量と硬さの関係を示す. 合金量の増加とともに硬さも増加する. これは金属間化合物の生成量の増加に対応している. しかし, 金属間化合物は本質的に脆い性質を有しているために, その生成量が増加し大きな塊状もしくは層状を呈すると, 合金化層の冷却中に発生する引張残留応力に耐えられずに割れが発生することになる. これまでの検討結果より, 硬さがHV 300以上では, 添加元素によらず合金化層には割れが発生した. このため金属添加ではこれ以上の硬さの増加には限界があることが明らかになっている. 金属元素の中では, 合金化層の形成の容易さ及び硬さの観点よりCu及びSiが有効である. これらの合金化層では硬質粒子であるCuAl₂及びSiがアルミニウムマトリックス中に均一に分散するために耐割れ性が優れている.

(2) セラミックス^{2, 3, 6-8, 10, 11)}

熔融池内へセラミックス粒子を添加することにより, アルミニウム合金表面にその場でセラミックス粒子分散複合金化層を形成することができる. 粒子分散層の場合は金属合金化層に比して耐割れ性に優れているが, 粒子分散状態の制御には幾つもの因子が関係する. これまでに検討された炭化物, 窒化物, 硼化物, 酸化物, けい化物粉末により得られた複合金化層の形態は大略図8のように5種類の基本タイプに分類できる.

これらはセラミックス粒子の融点によりI~ⅢとIV・Vの2つのグループに大別される^{10, 11)}. セラミックス粒子の融点が約2500℃以上ではI~Ⅲ, それ以下ではIV・Vとなる. これは高融点セラミックスでは粒子は溶解することなくAlをマトリックスとする複合金化層を形成し, また溶解アルミニウム(1000~1400℃)との反応もほとんど認められないためである. 大部分の炭化物はこれに属する. 一方, 低融点セラミックスでは高温のプラズマアーク中で粒子が溶解し, かつCr₃C₂やTiSi₂などのように溶解アルミニウムと反応しやすい粒子ではIVのように表面層に主と

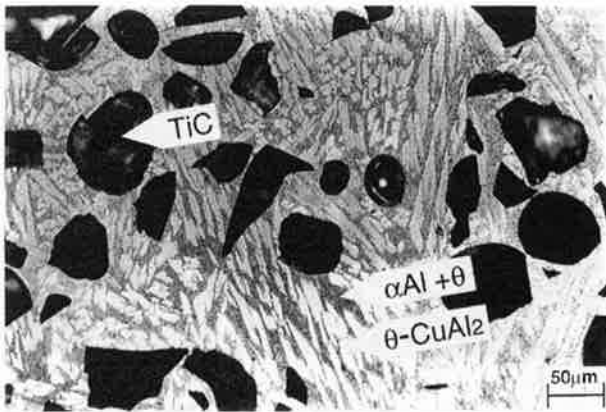


図10 プラズマアーク法によるCu+TiC複合添加層のマイクロ組織 (TiC: 黒色粒子, CuAl_2 : 棒状白色粒子, 共晶: 灰色部)。

してアルミナイドより成る化合物層を形成し, また TiO_2 ではVのように熔融アルミニウムと全く混合せずに表面にスラグ状に堆積する。またさらにI~IIIのタイプを支配する因子はセラミックス粒子に関するものとプロセス条件に関するものがある。前者に関する因子では(a)密度, (b)粒径, (c)熔融アルミニウムとのぬれ性, (d)熔融アルミニウムとの反応性などがあげられる。図9は高融点炭化物の中で密度が大きく異なるSiCとWCに対して, 粒子径がそれぞれ大小2種類の粒子を用いた場合の複合化層断面マイクロ組織を示す⁷⁾。粒子分散形態は密度と粒径によってある程度制御可能であることが分かる。

(3) 金属・セラミックスの複合添加^{9~11)}

金属の同時添加によりマトリックスを強化することにより, 硬さ及び耐摩耗性のより一層の向上が図れる。

図10はその代表例として金属にCu, セラミックスにTiCを複合添加したハイブリッド層のマイクロ組織を示す。写真中で黒く見える大きな粒子がTiCであり, その周囲を白色の棒状化合物である θ (CuAl_2)相と, さらに両者のすき間を θ 相とアルミニウムとの共晶が完全に埋めている。このような密な組織を呈しているために, 硬さはHV 550に達しており, 割れは認められない。大越式摩耗試験で評価した結果では, Cu及びTiC単独添加でも耐摩耗性はそれぞれ基材アルミニウムの約10倍にまで改善される。しかしこれ以上の改善は得られなかった。これに対して, 複合添加ではさらに一段と耐摩耗性が向上し, 基材アルミニウムの約100倍以上にまで改善された。

3.4 アーク法

ティグアーク^{12~17)}とミグアーク法^{18, 19)}が検討されている。表1に示したように合金化材料に制約があるが, これまでに連続鋳造法で製造されたCuを約50%まで含むAl-Cu合金棒¹²⁾や銅パイプにAl-Mg合金線を挿入し伸線法により製造したAl-Cu複合ワイヤ^{13, 14, 18)}がアーク法用の合金化材料として開発されている。形成組織はプラズマアーク法とほぼ同様である。

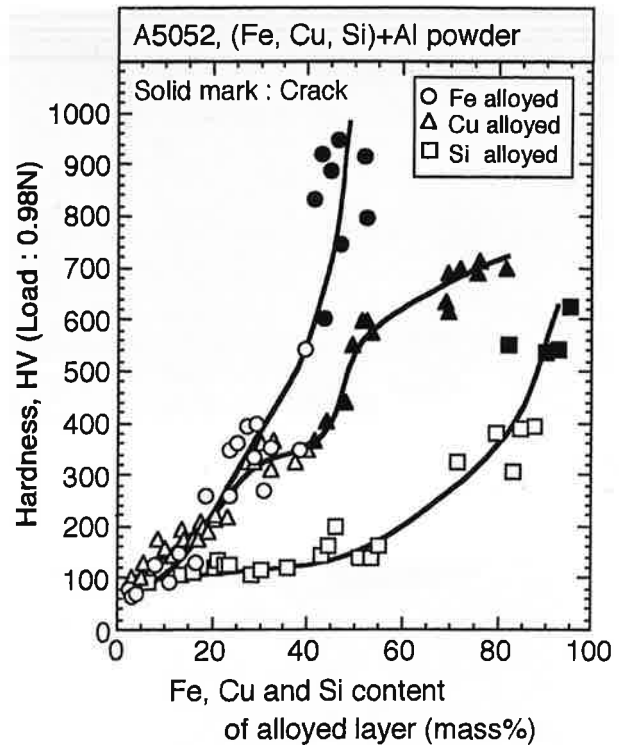


図11 レーザ合金化層の硬さと合金量との関係 (基材: A5052合金)。

3.5 レーザ合金化法

レーザ合金法ではプラズマアーク合金化法と同様の原理で金属, セラミックス及び両者のハイブリッド層が得られる。金属ではこれまでにTi²⁰⁾, Ni^{21~23)}, Nb²⁴⁾, Fe^{23, 25~29)}, Cu^{23, 28)}, Si^{23, 28, 30~33)}, B³⁴⁾などの合金化が検討されている。岩佐ら³⁵⁾は, 16種類の金属についての検討を行い, HV 600程度の有効な硬さを示す合金化層を得るためには合金化金属の融点はAlの融点以上で, かつAlの沸点以下が必要条件であることを示した。レーザ合金化法では冷却速度が速いために微細な組織が得られる特徴があり, また熔融入熱量が小さいために冷却過程での収縮応力が小さいこともあり, 金属合金化層でも割れ発生が制御されて, プラズマアーク合金化層よりも高い硬さが得られる。プラズマアーク合金化層ではHV 300以上で割れが発生したが, レーザ合金化層では図11に示すように鉄合金化層でも約HV 550まで割れが発生しない²⁸⁾。図12は鉄合金化層形成組織を示すが, 微細なAl-Fe系金属間化合物がち密に分布している。

セラミックス複合化層では, SiC^{36, 37)}, Ti系セラミックス(TiC, TiB_2 , TiSi_2 , TiN)^{20, 38, 39)}などが検討されている。図13はプリコート法で得られた TiB_2 複合化層の断面組織を示す。厚さは5mm, HV 500-600の密な複合化層が得られた。また, セラミックスと金属との複合添加も検討されており^{40~42)}, 例えばSiC+Si⁴⁰⁾では Al_4C_3 の抑制効果, SiC+(Ni, Co, Cr)⁴¹⁾では耐食性の付与効果が報告されている。



図12 レーザ合金化法(プリコート法)による鉄合金化層の断面形成組織(基材:A5052合金).

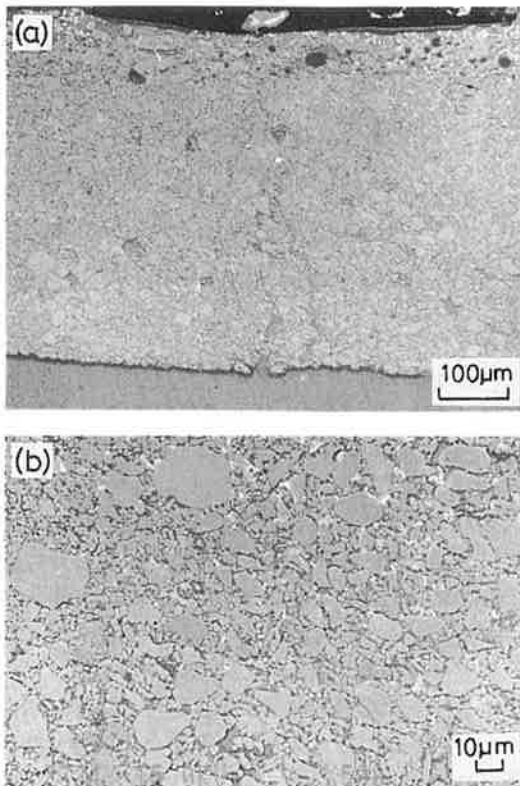


図13 レーザ合金化法(プリコート法)によるTiB₂セラミック粒子分散層の断面形成組織, 基材:A1070.

3.6 電子ビーム法

合金化材料として、バインダを用いた粉末塗布によるSi^{43, 44)}, めっき膜によるNi⁴⁴⁾, 溶射膜によるCu, Fe及びNi⁴³⁾, 線材静置法によるCu^{45~47)}が検討されており、特にCuはディーゼルエンジンピストンリング溝の強化に実用化された⁴⁵⁾.

4. 肉盛法及び再溶融法

合金化法ではその場合成のために、形成組織の再現性に特に留意しなければならないが、肉盛法では基材と肉盛材

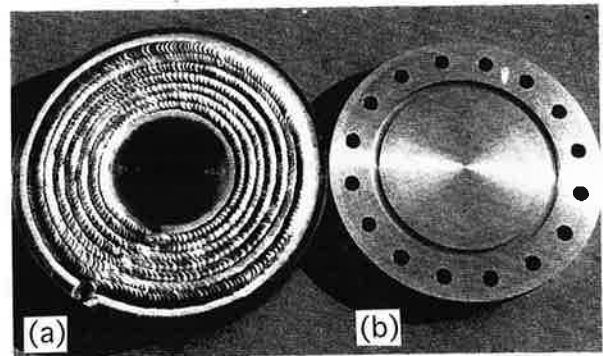


図14 ティグアーク肉盛法により厚膜硬化処理を施したAl合金製フランジ, (a)肉盛のまま, (b)表面機械加工後(大阪富士工業(株)提供).

との希釈率を制御することで優れた再現性を達成できるため、より精密な部材への適用が可能である。図14はティグ法による厚膜硬化を施したアルミ合金製フランジ面への適用例である。レーザー法では、耐摩耗性と熱伝導性に優れた2相分離型の銅合金を肉盛材とした自動車エンジンのシリンダヘッド⁴⁸⁾やバルブシート⁴⁹⁾への実用化例がある。

一方、再溶融法は最も簡便な厚膜表面処理法であるが、基材表面の再溶融のみでは硬化による耐摩耗性の改善は難しい。むしろ、鑄物材の組織微細化、欠陥除去による機械的性質の向上法として有効であり、自動車エンジン等に実用化されている⁵⁰⁾。

5. おわりに

軽量化のために鉄系製品をアルミ系製品に置き換える過程で厚膜硬化技術が必要とされることが今後益々多くなってくると考えられる。この場合、単に耐摩耗性だけでなく、耐焼付き性、潤滑性、耐熱性、耐食性などの幾つかの複合機能も要求されるであろう。本稿が、軽量化材料としてのアルミニウム合金に新たな表面機能を付与する手段を選択する場合にお役に立てれば幸いである。

文 献

- 1) (財)金属系材料研究開発センター編:アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術(日刊工業新聞社)(1995)
- 2) S. Shimizu, K. Nagai, F. Matsuda and K. Nakata: J. Jpn Inst. Light Met. **40** (1990) 761
- 3) F. Matsuda, K. Nakata, S. Shimizu and K. Nagai: Welding technology **38** (1990) 82
- 4) K. C. Lee, K. Nakata, Y. H. Lee and F. Matsuda: J. High Temperature Soc. **17** (1991) 177
- 5) F. Matsuda, K. Nakata and S. D. Park: J. High Temperature Soc. **19** (1993) 168
- 6) F. Matsuda, K. Nakata, and T. Hashimoto: Proc. 1st Int. Conf. on Processing Materials for Properties, TMS (Hawaii) (1993) 297
- 7) K. Nakata, T. Hashimoto and F. Matsuda: Proc. 1st

- Int. Conf. on Processing Materials for Properties, TMS (Hawaii) (1993) 1089
- 8) T. Hashimoto, K. Nakata and F. Matsuda: *Welding Technology* **44** (1996) 106
- 9) K. Nakata, T. Hashimoto, K. C. Lee, F. Matsuda: *Materials Science Forum* **217-222** (1996) 1655
- 10) K. Nakata: *J. Jpn. Soc. of Tribologists* **42** (1997) 123
- 11) K. Nakata and T. Hashimoto: *Trans. JWRI* **29** (2000) 1
- 12) T. Shimizu: *Alutopia* **20** (1990) 18
- 13) Y. Kanbe, Y. Nakata, S. Kurihara, H. Koike and S. Miyake: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.* **11** (1993) 247
- 14) Y. Kanbe, Y. Nakata, S. Kurihara, H. Koike and S. Miyake: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.* **12** (1994) 82
- 15) S. Tomida, K. Nakata and F. Matsuda: *J. Jpn. Inst. Light Met.* **44** (1994) 263
- 16) S. Yoshie and E. Hiraishi: *J. Light Met. Weld. & Const.* **32** (1994) 409
- 17) Y. Ohkubo: *J. Light Met. Weld. & Const.* **34** (1996) 383
- 18) Y. Kanbe, Y. Nakata, S. Kurihara, H. Koike and S. Miyake: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.* **10** (1992) 503
- 19) S. Harada, T. Ueyama, T. Syu and K. Kudou: *J. Light Met. Weld. & Const.* **31** (1993) 455
- 20) F. Matsuda and K. Nakata: *Proc. 2nd Intl. Conf. Power Beam Tech., Stratford-upon-Avon (TWI)* (1992) 297
- 21) S. Jobez, J. M. Pelletier and A. B. Vannes: *Proc. 2nd IFHT Seminar Surface Engineering with High Energy Beams, Lisbon (IFHT)* (1989) 317
- 22) W. J. Tomlinson and A. B. Bransden: *J. Materials Sci. Letters* **13** (1994) 1086
- 23) H. Matsuyama and K. Shibata: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.* **11** (1993) 433
- 24) P. Petrov, R. Vilar and A. Almeida: *Surface Modification Tech. VIII, The Inst. Metals* (1995) 345
- 25) M. Pierantoni, J. D. Wagniere and E. Blank: *Materials Sic. and Eng.* **A110** (1989) L17
- 26) L. Gifnnes and A. Olson: *J. Materials Sci.* **29** (1994) 728
- 27) S. Tomida, K. Nakata, T. Mukouyama and F. Matsuda: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.* **12** (1994) 295
- 28) S. Tomida, K. Nakata and M. Ushio: *Proc. 5th Intl. Conf. Trends in Welding Research, Pine Mountain (ASM Intl)* (1999) 478
- 29) S. Tomida and K. Nakata: *Surface & Coatings Tech.* **174-175** (2003) 559
- 30) A. M. Walker, W. M. Steen and D. R. F. West: *Proc. Aluminum Tech. 86 (The Inst. Materials)* (1986) 88
- 31) W. J. Tomlinson, J. R. Mc Ara and A. S. Bransden: *Surface Engineering* **6** (1990) 213
- 32) K. Nakata, J. C. Lippold, Q. Lu and C. Rickert: *Proc. 5th Intl. Conf. Trends in Welding Research, Pine Mountain (ASM Intl)* (1999) 473
- 33) S. Tomida, K. Nakata, S. Shibata, I. Zenkouji and S. Saji: *Surface & Coatings Tech.* **169-170** (2003) 468
- 34) F. Matsuda and K. Nakata: *Trans. JWRI* **17** (1988) 457
- 35) T. Iwasa, T. Gunnji, S. Okabe and N. Watanabe: *Preprints of Japan Laser Processing Soc.* **28** (1992) 109
- 36) G. Riccardi, M. Cantello, G. Molino, W. Varani and E. Carlet: *Proc. 2nd IFHT Seminar Surface Engineering with High Energy Beams, Lisbon (IFHT)* (1989) 415
- 37) H. J. Hegge, J. Boetje, J. TH. M. DeHosson: *J. Mat. Sci.* **258** (1990) 2335
- 38) J. D. Ayers and R. N. Bolster: *Wear* **93** (1984) 193
- 39) K. P. Cooper and J. D. Ayers: *Surface Eng.* **1** (1985) 263
- 40) T. Liechti and E. Blank: *Surface Modification Tech. VIII (The Inst. Mat.)* (1995) 420
- 41) M. R. Govindaraju and P. A. Molian: *J. Mat. Sci.* **29** (1994) 3274
- 42) S. Tomida, K. Nakata S. Saji and T. Kubo: *Surface & Coatings Tech.* **142-144** (2001) 585
- 43) B. Vinet and S. Paidassi: *Rapidly Quenched Metals (Elsevier science Publ.)* (1985) 937
- 44) M. H. Sohi and T. Bell: *Proc. 2nd Intl. Conf. Power Beam Tech., Stratford-upon-Avon (TWI)* (1992) 286
- 45) H. Yamamoto, S. Matsuo, K. Nanjo and T. Sakurada: *Technical Review Mitsubishi Moter.* **1** (1988) 103
- 46) M. Sasaki, M. Kaminaga and M. Tagami: *J. JFS* **71** (1999) 227
- 47) Y. Takahashi and M. Tanaka: *J. Light Met. Weld. Const.* **33**(1995) 101
- 48) M. Kawasaki, S. Katoh, K. Mori, M. Nemoto, S. Kisaki and H. Minoura: *Preprints of Soc. Automotive Engineer Jpn.* **912** (1991) 2, 97
- 49) K. Tanaka, T. Saitoh, Y. Shimura, K. Mori, M. Kawasaki, H. Oyama and H. Murase: *J. Jpn. Inst. Metals* **57** (1993) 1114
- 50) T. Kanazawa, J. Miyake, M. Koyama and S. Oishi: *Toyota GIHOH* **37** (1987) 258