



レーザ表面溶融処理により形成されたW系高速度鋼の急冷凝固組織とその焼戻し挙動

関 勇一*・芦田 喜郎*²

Microstructure and Tempering Behavior of Rapidly Solidified Layer of
W-type High Speed Steels Formed by Laser Surface Melting

Yuichi SEKI and Yoshio ASHIDA

Synopsis : Microstructure and tempering behavior of rapidly solidified layer formed by laser surface melting has been investigated in W-type high speed steels with different Co content. In SKH2 which contains no Co, rapidly solidified layer consists of two regions; a lower region characterized by forming of δ -dendrites and interdendrite compounds of χ -phase, and an upper region in which dendrites have δ -core surrounded by martensite. The addition of Co suppresses the formation of δ -ferrite and leads to primary formation of meta-stable austenite. This results in formation of super-saturated martensite in lower region of SKH3 containing 4 mass% Co and in whole region in SKH4 containing 9 mass% Co. The increase of the amount of Co also changes inter-dendrite compounds to M_6C and MC type carbides. This change of microstructure caused by Co addition improves hardness of rapidly solidified layer. Subsequent heat treatment at 823K of rapidly solidified layer of SKH4 produces extremely highly secondary hardening to HV 1000, probably because of the increase of the amount carbides precipitation during tempering.

Key words : high speed steel; solidification; rapid solidification; laser; meta-stable phase; χ -phase; hardness; tempering; secondary hardening.

1. 緒言

レーザは非常に高いエネルギー密度を有しており、金属材料表面への短時間の照射によって表層部のみを溶融ならびに急冷凝固させることができる¹⁾。金属材料にこのような急冷凝固を施すと、通常の熱処理では得ることのできない超微細組織や過飽和固溶体などの形成が期待されることから、近年、合金工具鋼にこのレーザ表面溶融処理を用いてその表面を改質しようとする試みがなされている²⁻⁸⁾。筆者らは高速度鋼や冷間工具鋼など多量の合金元素を含む合金工具鋼にレーザ表面溶融処理を行い、急冷凝固によって通常の焼入れよりも多量の合金元素が固溶した過飽和固溶体が形成され、特に高速度鋼においてはその後の焼戻しによりHV1000を越える高い焼戻し2次硬化が得られることを報告している^{6,7)}。しかしながら、一般に複雑な凝固過程を有する高速度鋼においては高温相である δ フェライトやオーステナイトなどの軟質相が急冷凝固によって常温まで凍結されやすく、組成によってはこれら軟質相の生成によって急冷凝固層の硬さは通常の熱処理を行った場合よりもむしろ低下する可能性も指摘されている^{7,8)}。レーザ表面溶融処理によって高速度鋼に高い焼戻し2次硬化を発現させるには、急冷凝固状態においてこれら軟質相の生成を防止し、マトリクスを炭化物生成元素が過飽和に固溶し

た均一なマルテンサイト組織に制御する必要があるが、高速度鋼の急冷凝固組織に関してはこれまで一次炭化物の微細化に着目したものが多く、特にW系高速度鋼の下部組織に関してはほとんど研究例が見当たらない。

本研究ではCo含有量の異なる3種類の代表的なW系高速度鋼を用いて、その表面にレーザ表面溶融処理を行い、得られた急冷凝固層の微視組織とその後の焼戻し硬化挙動について調べ、これらの高速度鋼へのレーザ表面溶融処理の適用可能性について検討した。

2. 実験方法

供試材としてCo含有量の異なる3種類のW系高速度鋼を用いた。その化学組成をTable 1に示す。いずれもFe-0.8%C-18%W-4%Cr-1%Vを基本組成とする市販のW系高速度鋼であり、ほぼCo含有量のみが異なった組成となっている。これらの材料を厚さ5.5mm、幅30mm、長さ

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	V	Co	Fe
SKH2	0.78	0.30	0.29	0.019	0.006	3.93	17.55	0.89	—	Bal.
SKH3	0.80	0.29	0.26	0.018	0.006	4.10	17.28	0.87	4.82	Bal.
SKH4	0.78	0.28	0.30	0.018	0.004	4.06	17.50	1.06	9.20	Bal.

平成12年3月2日受付 平成12年4月14日受理 (Received on Mar. 2, 2000; Accepted on Apr. 14, 2000)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-2271)

*2 (株)神戸製鋼所材料研究所 (現:コベルコ科研(株)) (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., now Kobelco Research Institute, Inc.)

50 mmの板状に機械加工した後、真空中 1543K で 1200 s のオーステナイト化処理を行い、その後 N₂ガス冷却による焼入れを施したものをレーザ表面溶融処理用試験片として用いた。

レーザ表面溶融処理はビーム径約 50 mm、出力 5 kW の炭酸ガスレーザを集光光学系にてビーム径 2 mm に集光し、33.3 mm/s の速度で試験片上を走査させることにより行った。その際、レーザ照射と同時に試験片表面に Ar ガスを吹付け、酸化を極力おさえた。

以上的方法で得た急冷凝固層の深さ方向の硬さ変化をマイクロビッカース硬さ計（荷重 300 g）で調べるとともに、断面組織を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。下部組織の解析は急冷凝固層より切出した薄膜試料を用いて、透過型電子顕微鏡（TEM）で行った。また、各相中の合金元素量を推定するために、TEM-EDX にて WL_α, CrK_α, VK_α, CoK_α 線の特性 X 線強度を測定し、同一箇所から検出される FeK_α 線強度との比を求めた。焼戻し硬化挙動の検討は、急冷凝固層を 773 K～923 K にて 3600 s 保持し、その熱処理を 3 回繰返したものについて硬さ変化を調べた。また焼戻しに伴う残留オーステナイト量の変化は CuK_α 線を用いた X 線回折により行った。

3. 実験結果

3.1 急冷凝固層の形状および断面硬さ変化

Fig. 1 に急冷凝固層の断面形状を示す。急冷凝固層の断面はビーム中心部が深くなった浅い椀状となっており、その幅は鋼種によらず約 2 mm で最大深さは 0.4~0.5 mm である。急冷凝固層の周囲には厚さ約 0.2 mm の再焼入れ層が存在し、さらにその周りに焼戻しを受けた熱影響層が認められる。急冷凝固層内のマクロ組織は鋼種によって大きく異なり、Co を含まない SKH2 では急冷凝固層の表層から深さ方向に約 0.4 mm 付近まで 5% ナイタール腐食液によって激しく腐食される領域（以下強腐食域と記す）が存在し、低部のほとんど腐食されない領域（以下弱腐食域と記す）との 2 層構造となっている。約 5% Co を含有する SKH3 でも表層に SKH2 と同じく強腐食域が存在するが、その深さは約 0.15 mm と浅い。また約 9% Co を含有する SKH4 では強腐食域は認められず、最表面から母材との境界にかけて全面が均一な弱腐食域から形成されている。

Fig. 2 にこれら急冷凝固層の断面深さ方向の硬さ変化を示す。硬さ変化は組織変化とよく対応しており、SKH2においては最表面から約 0.4 mm 深さまでの強腐食域に相当する領域では HV660~HV720 と通常の焼入れを行った母材より硬さは低いが、その内部の弱腐食域に入ると HV780 程度まで上昇する。また、SKH3 でも最表面の強腐食域に相当する部分では HV720 と硬さは低いが、内部では HV820 と通常の焼入れを施した母材とほぼ同等の硬さが

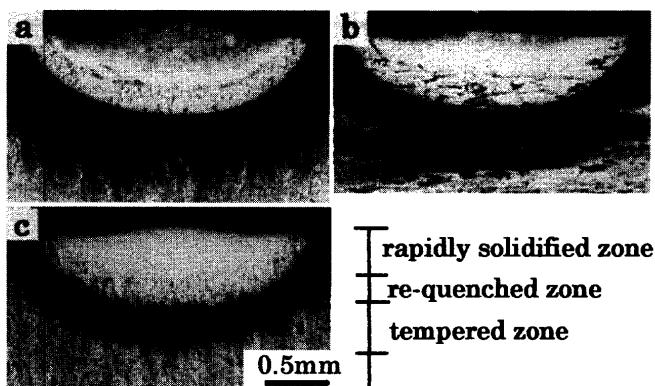


Fig. 1. Cross-sectional micrographs of rapidly solidified layer of each steel.
(a) SKH2 (b) SKH3 (c) SKH4

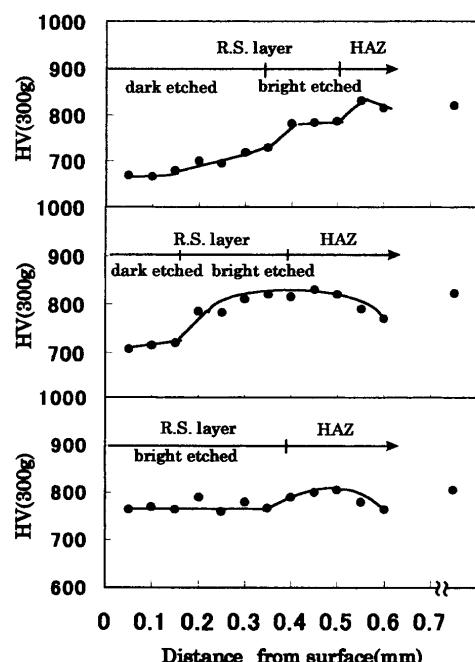


Fig. 2. Cross-sectional hardness from surface to substrate.

得られている。一方、最表面にも強腐食域が認められない SKH4 では HV770~HV790 と母材よりはやや低いものの全面に渡って高い硬さを示している。

3.2 急冷凝固層の微視組織

3.2.1 Co フリー W 系高速度鋼の急冷凝固組織

Fig. 3 に SKH2 の急冷凝固層の比較的表面近傍（最表面より深さ方向に約 0.1 mm の位置）と母材との境界近傍（最表面から深さ方向に約 0.4 mm の位置）の SEM 像を示す。いずれも通常の焼入れを行った母材に見られるような粗大な一次炭化物（図中 → で表示）は観察されず、微細な凝固組織となっている。マクロ組織で強腐食域と識別される表層近傍では大きさ 3~5 μm の粒状晶となっており、その内部には凝固核と思われる相 (A) が存在し、その周囲を取囲む別の相 (B) との 2 相組織となっている。また粒の間に厚さ 1 μm 程度の粒境界相 (C) が認められ、これらがネットワークを形成している。一方、光顯マクロ組織で弱

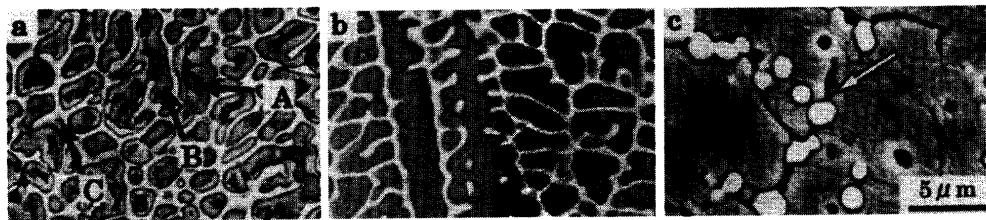


Fig. 3. Scanning electron microstructures of rapidly solidified layer of SKH2 (a), (b) and conventionally quenched one (c).
(a) 0.1 mm depth from surface (b) 0.4 mm depth from surface (c) conventionally quenched

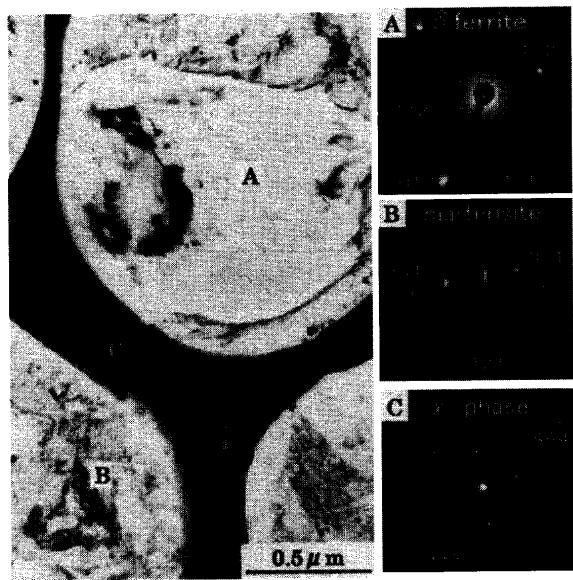


Fig. 4. Transmission electron microstructure and electron diffraction patterns of upper region of rapidly solidified layer in SKH2.

腐食域と識別される母材との境界に近い底部はデンドライト組織が主体となっており、表層部に見られるような核状の相は存在しない。このSKH2の急冷凝固層の比較的表層部から採取した薄膜試料のTEM像および各相の電子線回折パターンをFig. 4に示す。粒状晶内部の核を構成する相(A)もその核を取り囲んだ周囲の相(B)も格子定数が約0.28 nmのbcc構造を有しており、核を構成する相はその周囲の相に比べて転位密度が低いことから δ フェライト(以下 δ と記す)、核を取り巻く相は高い転位密度と多くの双晶が認められることからマルテンサイト(以下 α' と記す)と判断できる。一方、粒境界相(C)は0.93 nmという比較的大きな格子定数を持った立方晶を基本とする α -Mn構造を有しており、これまで高速度鋼で認められている M_6C やMCといった合金炭化物ではなく、 χ 相と同定できる。Fig. 5に同じくSKH2の底部から切り出した薄膜試料のTEM像および電子線回折パターンを示すが、デンドライト内部の相(A)は δ である。その中にはマトリクスと整合性を持った微小な析出物によるものと思われる歪み場が観察され、また、デンドライト境界(C)には表面近傍と同じく χ 相が認められる。

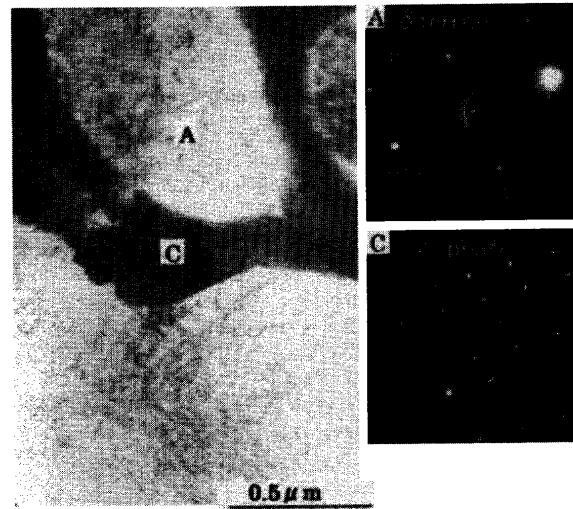


Fig. 5. Transmission electron microstructure and electron diffraction patterns of lower region of rapidly solidified layer in SKH2.

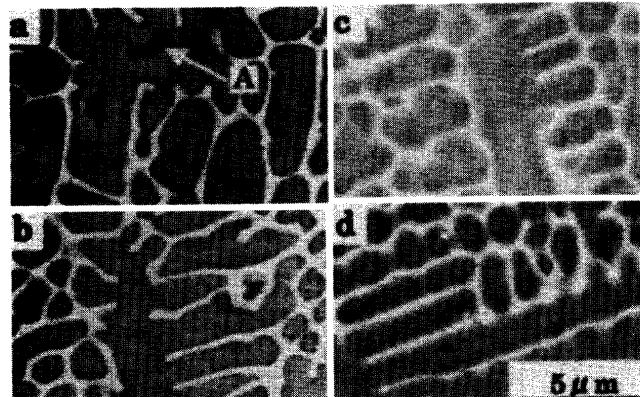


Fig. 6. Scanning electron microstructures of rapidly solidified layer of SKH3 (a), (b) and SKH4 (c), (d).
(a) 0.1 mm depth from surface
(b) 0.3 mm depth from surface
(c) 0.1 mm depth from surface
(d) 0.3 mm depth from surface

3・2・2 Co添加W系高速度鋼の急冷凝固組織

Fig. 6にSKH3およびSKH4の表層部ならびに中央部(最表面から深さ方向に約0.3 mmの位置)のSEM像を示す。SKH3表層部はデンドライトがくずれた粒状晶に近い組織となっているが、SKH2ほど明瞭ではなく、表層部においてもデンドライトがかなりの割合で存在する。また、SKH3のデンドライト内部にはSKH2と同じく核状の相(A)

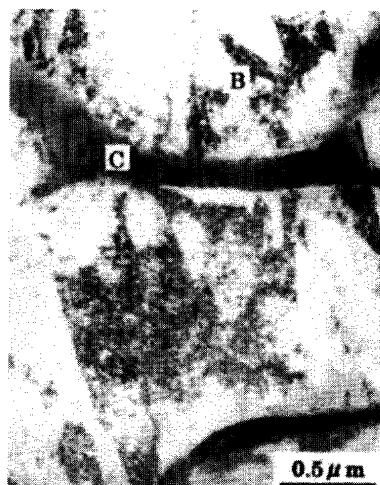


Fig. 7. Transmission electron microstructure and electron diffraction patterns of lower region of rapidly solidified layer in SKH3.

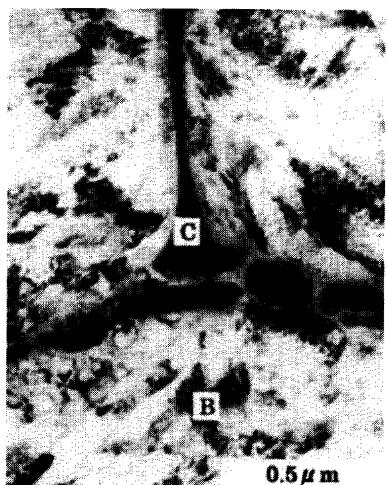


Fig. 8. Transmission electron microstructure and electron diffraction patterns of rapidly solidified layer of SKH4.

が存在するがその頻度はSKH2の場合より少ない。一方、SKH4では表層部においても明瞭なデンドライト組織が見られ、SKH2やSKH3表層部に見られた核状の相は観察されない。またSKH4のデンドライト境界はSKH2やSKH3に比べてやや不明瞭である。

Fig. 7はSKH3の急冷凝固層の低部から採取した薄膜試料のTEM像および各相の電子線回折パターンを示したものである。このSKH3の弱腐食域はSKH2低部に見られる弱腐食域とはその下部組織が異なり、デンドライト(B)は δ ではなく α' から構成されている。デンドライト境界(C)にはSKH2と同じく χ 相が認められる。

Fig. 8にSKH4のTEM像および電子線回折パターンを示すが、デンドライト内部(B)は α' である。また、デンドライト境界(C)には M_6C 炭化物が認められ、他鋼種に見られたような χ 相は観察されない。なお、本鋼種においては別視野でデンドライト内部に大きさ0.8μm程度の残留

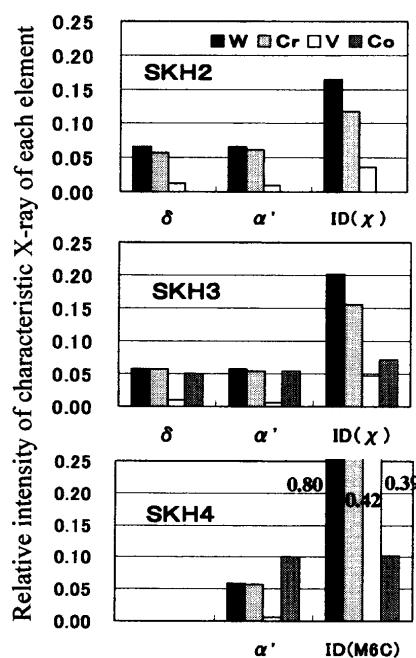


Fig. 9. Relative intensity of characteristic X-ray of the alloying elements from δ , α' and inter-dendrite compounds.

オーステナイトが認められ、またデンドライト境界にはMC炭化物の存在も確認されている。

3・2・3 急冷凝固相中に観察される各相の構成元素

Fig. 9はTEM-EDXにより各相から検出した代表的合金元素の特性X線強度(WL_{α} , CrK_{α} , VK_{α} , CoK_{α})を FeK_{α} 線強度に対する比で表したものである。なお、特性X線強度比は視野を変えて3~5箇所から検出したものの平均値を用いている。SKH2やSKH3表層部に見られる δ から検出された各元素の特性X線強度比はいずれの鋼種においてもその周囲の α' とほぼ同じで、各相中の合金元素量に特に大きな変化は見られない。また、鋼種が変わってもCo以外の特性X線強度比はあまり変化せず、 δ や α' に含まれる合金元素量はほぼ一定である。一方、SKH2やSKH3に見られる χ 相はデンドライト内部に比べて2~3倍の特性X線強度比が得られており、デンドライト内部より合金元素量が多い。 C については分析精度が悪く、特に分析を行っていないが、その他の元素についてこの特性X線強度比より χ 相の構成元素量比を求める $Fe_{68-78}W_{11-13}Cr_{9-11}V_{2-3}Co_{0-5}$ となる。デンドライト境界に M_6C やMC炭化物が形成しているSKH4ではCo以外のいずれの合金元素についても著しく高い特性X線強度比が得られており、デンドライト境界に合金元素が多量に濃縮されるまでデンドライトの成長が可能であったことを示唆している。

3・3 急冷凝固層の焼戻し硬化挙動

Fig. 10は急冷凝固層を773K~923Kで3600sの焼戻しを3回繰り返した際の硬さの変化を通常の焼入れを行った母材と比較したものである。デンドライト内部に δ 核が存在するSKH2ならびにSKH3表層部では前述の通り急冷凝固状

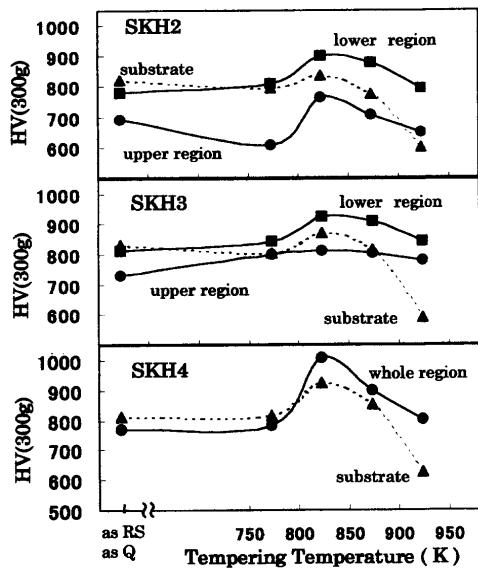


Fig. 10. Vickers hardness of rapidly solidified and conventionally quenched steels before and after tempering repeated 3 times at 773K–923K for 3600 s.

態での硬さは母材より著しく低く、焼戻し後の硬さも低い。一方、デンドライトが δ のみから形成されるSKH2底部や α' が主体となるSKH3底部ならびにSKH4では大きな焼戻し2次硬化が得られ、特にSKH4では急冷凝固状態での硬さが母材より低いにも関わらず、823Kでの焼戻しにより急冷凝固層全面にわたってHV1000を越える非常に高い硬さが得られている。なお、このSKH4の急冷凝固層中の残留オーステナイト量をX線回折により測定したところ、急冷凝固ままで約24.1 vol%と母材の20.1 vol%よりやや多いが、823K以上の焼戻しを繰り返すことで残留オーステナイトはほぼ分解している。

4. 考察

4.1 急冷凝固層中に見られる各相の形成機構

4.1.1 Coによる初晶 δ の抑制機構

本研究で用いたW系高速度鋼の急冷凝固組織はCo含有量によって大きく異なる。すなわち、CoフリーのSKH2では底部デンドライトは δ 単独からなり、表層部粒状晶も $\delta+\alpha'$ から構成されるのに対し、Coはこの δ 相の生成を抑制し、9%Coを含むSKH4ではデンドライトはすべて α' となる。これはCo添加により急冷凝固層の凝固過程が変化していることを意味している。以下、このCoによる凝固組織の変化について考察する。

W系高速度鋼の凝固過程は一般に(1)式に示されるように、まず液相から δ が初晶として晶出し、ついでこの δ と液相との包晶反応によってオーステナイト(以下 γ と記す)が形成することが知られている⁹⁾。また、この場合、初晶として生成した δ と液相との包晶反応は進行が非常に遅く、通常の徐冷材でも初晶 δ の痕跡がデンドライトコア

Table 2. Effect of Co on reaction temperature during solidification (K).

	SKH2	SKH3	SKH4
L \rightarrow δ	1738	1731	1723
L+ δ \rightarrow γ	1671	1688	1693
L+ δ \rightarrow $\gamma+M_6C$	1625	1638	1658
L \rightarrow $\gamma+M_6C$	1608	1621	1625

として残ることが報告されている¹⁰⁾。

Step 1 : Liquid $\rightarrow\delta$

Step 2 : Liquid+ δ $\rightarrow\gamma$

Step 3 : Liquid $\rightarrow\gamma+M_6C+MC$ (1)

本研究で用いたレーザ表面溶融処理条件で表面に凝固層を形成した場合のその冷却速度は約 4.5×10^4 K/sと見積もられる⁶⁾。SKH2に見られる δ 相は、この鋼種においては初晶として δ が生成するが、それがこのような非常に速い速度で冷却された結果、常温まで凍結されたものと考えられる。一方、Table 2に 2.8×10^{-2} K/sのゆっくりとした冷却速度で供試材を液相から冷却した時の示差熱分析による相変態点の測定結果を示すが、Co含有量の増加に伴って初晶 δ が生成し始める液相線が低下するとともに液相と δ との包晶反応により γ が生成し始める温度が上昇する傾向にあり、 δ 生成温度範囲がやや狭くなるが9%Coを含むSKH4でも基本的な凝固過程はSKH2と同じである。これはSKH3底部やSKH4では初晶 δ の生成そのものが抑制され、液相から直接準安定の γ が生成したことを意味している。このような液相からの準安定相の生成に関してはこれまでいくつかの報告¹¹⁻¹³⁾があり、その必要条件として、液相が準安定相(本研究における γ)の自由エネルギー(G^γ)と安定相(本研究における δ)の自由エネルギー(G^δ)が等しくなる温度($T_0^{\delta-\gamma}$)まで過冷却されることが古典核生成理論より導き出されている¹⁴⁾。また、液相から準安定相(γ)が生成するためにはその組成での G^γ が液相の自由エネルギー(G^L)以下となる温度($T_0^{L-\gamma}$)まで過冷却され、 γ 生成のための十分な駆動力($G^\gamma-G^L$)を与えることが必要であり、かつそれが δ 生成のための駆動力($G^\delta-G^L$)を十分に上回っている必要がある¹⁵⁾。Fig.11は液相組成が完全に凍結される場合の初晶相を上記観点から検証するために、熱力学計算ソフト Thermo-Calc¹⁶⁾を用いて各鋼種の液相およびその組成の γ 相と δ 相の自由エネルギー計算を行い、それぞれの自由エネルギーが等しくなる温度を求めたものである。 $T_0^{\delta-\gamma}$ はすべて固相線温度を上回っており、古典核生成理論から見た γ 生成条件は満たされている。しかしながら、 γ 生成に必要な駆動力を与える温度($T_0^{L-\gamma}$)がSKH2の場合は1610Kと δ 生成に必要な駆動力を与える温度($T_0^{L-\delta}$)1540Kと70Kしか違わないのに対し、Co含有量の増加に

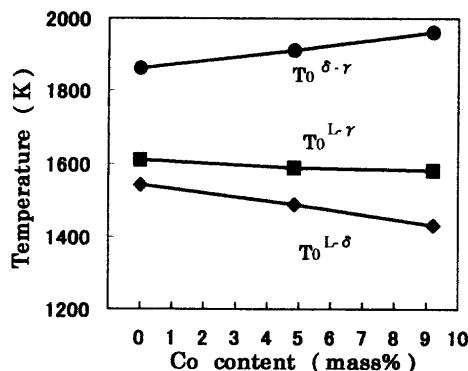


Fig. 11. T_0 temperature at which calculated free energy of each phase (δ , γ and L) becomes equal.

伴ってこの温度差は拡大し、Coを多量に含むSKH4では約160Kの差を持つようになる。すなわち、Coを多量に含む鋼種では γ が生成駆動力を持つようになる温度まで過冷却されても δ はまだ十分な生成駆動力を持たず、 $G^\gamma < G^\delta$ の状態を保ちながら γ への凝固が進みやすいのに対し、Co含有量が少ない鋼種では γ と δ の自由エネルギー差が小さく、液相への合金元素の排出などわずかな組成変動で δ の方が γ より安定となるため($G^\gamma > G^\delta$)、これらの鋼種では δ が生成したものと考えられる。

なお、SKH2やSKH3の急冷凝固層の組織は低部と表層部で異なるが、これは低部から中央部にかけて凝固が母材との界面から表層部中央に向かって進むのに対し、表層近傍では、表層からの冷却などの影響で液相から凝固核が生成したためと思われる。この場合、表層部の凝固は周囲を液相に囲まれているため成長が遅く、 δ 核が生成したあと γ が成長するといった平衡状態により近い凝固形態を取ったものと推察される。

4・1・2 デンドライト境界の化合物相

W系高速度鋼の急冷凝固組織におけるもう一つの特徴はデンドライト境界相にある。高速度鋼においては(1)式に示したように最終凝固過程でデンドライト間に残った液相から γ と M_6C やMC炭化物との共晶反応が起こるが、急冷凝固によってこの反応も抑制され、Co含有量が比較的少ないSKH2やSKH3ではその結果として χ 相が生成している。この χ 相はFe-Mo-Cr三元合金で見られる $Mo_6Fe_{12}Cr_6$ を中心とした幅広い組成比を持つ α -Mn型化合物である¹⁷⁾。鉄鋼材料においてはTi添加25Cr-6Ni系2相ステンレス鋼¹⁸⁾や13Cr-1.5Mo系析出硬化型ステンレス鋼¹⁹⁾を時効した際に析出することが報告されているが、W系高速度鋼での報告例はない。本研究において観察された χ 相はMoを含まず、また組成比もその化学量論組成からかなり高Fe側にずれているが、WやVなどフェライトフォーマは χ 相の生成を促進させることが知られており²⁰⁾、高Fe側においても共晶が抑制された場合の準安定相として存在できるものと思われる。一方、Coはこの χ 相を抑制する元素として知られており²⁰⁾、多量のCoが添

加されたSKH4では共晶が抑制されても γ の成長が進み、最終凝固過程で本鋼種の安定相である M_6C やMC炭化物が形成されたものと考えられる。

4・2 焼戻し2次効果の上昇

Co添加により δ 相や χ 相の生成を抑制し、急冷凝固層を α' を主体とした組織とすることで焼戻し2次硬化は上昇し、特にCo 9%を含有したSKH4ではHV1000を越える超硬合金に匹敵する硬さが得られている。この焼戻しに伴う硬さの上昇は残留 γ の分解でも起こるが⁶⁾、通常の焼入れを行った母材との残留 γ 量の違いはそれほど大きくなく、また残留 γ の分解だけでは母材より硬さが上昇することの説明がつかない。一般にW系高速度鋼など合金工具鋼に起こる焼戻し2次硬化は焼入れによって過飽和に固溶したWやVが焼戻し中に W_2C や V_4C_3 といった析出物がマトリクスと整合析出するために起こることがよく知られている。急冷凝固によって液相から晶出した γ 中に含まれる合金元素量は凝固過程で若干の合金元素の排出が起こるもの、通常の焼入れ温度での平衡固溶量よりはるかに高く、それが常温までその状態を保ちながら冷却されるものと思われる。従って、通常の焼入れを施したものより焼戻しに伴う析出量が上昇し、これが大きな焼戻し2次硬化をもたらしたものと考えられる。

5. 結言

Co含有量の異なる3種類のW系高速度鋼にレーザ表面溶融処理を行い、表面に形成された急冷凝固層の組織と焼戻し挙動を検討した。主な結果は以下の通りである。

(1) Coを含有しないSKH2においては急冷凝固層低部ではデンドライトはほぼ δ 単相からなり、表層部では δ 相の周囲に α' が形成されたデンドライトあるいは粒状晶が主体となる。またそれらの境界には準安定相である χ 相が形成される。

(2) Coは初晶 δ および χ 相の生成を抑制し、初晶 γ の生成を促進する。その結果、9%Coを含むSKH4ではデンドライトは α' が主体となり、また、デンドライト境界も M_6C やMC炭化物が形成される。

(3) Co添加により初晶 δ や χ 相の生成が抑制されることにより、急冷凝固状態でも通常の焼入れに近い硬さが得られ、またその後の焼戻しによりHV1000を越える非常に大きな焼戻し2次硬化を示すようになる。

(4) 高Co鋼における初晶 δ の抑制は、初晶 δ の生成に必要な過冷却度が初晶 γ の生成に必要な過冷却度を大きく上回ったためと考えられ、また大きな焼戻し2次硬化は急冷によるWやVなど炭化物生成元素が α' 中に強制固溶された結果、焼戻しに伴う析出量が増加したものと推察される。

文 献

- 1) Proc. 3rd Int. Conf. on Lasers in Manufacturing (LIM-3), ed. by A. Quenzer, IFS, Bedford, (1986).
- 2) S.Saedig and P.Wiesner: Proc. ICALÉO (1993), Vol. 2306, SPIE, San Jose, (1994), 835.
- 3) R.Vilar, R.Colaco and A.Almeida: *Opt. Quantum Electron.*, **27** (1995), 1273.
- 4) G.Shi, P.Ding, J.Liu, H.Yin and J.Wang: *Acta. Metall. Mater.*, **43** (1995), 217.
- 5) F.Hlawka, A.Cornet, T.Marchione and O.Jacura: *Surf. Eng.*, **9** (1993), 300.
- 6) Y.Seki and Y.Ashida: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 565.
- 7) Y.Seki, H.Kawatani and Y.Ashida: Proc. Int. Mtg. on Adv. Mats., MRS, **3** (1989), 579.
- 8) Y.W.Kim, P.R.Strutt and H.Nomothy: *Metall. Trans. A*, **10A** (1979), 881.
- 9) K.Kuo: *J. Iron Steel Inst.*, **179** (1953), 223.
- 10) R.H.Barkalow, R.W.Kraft and J.I.Goldstein: *Metall. Trans. A*, **10A** (1972), 919.
- 11) H.Fredriksson, M.Haddad-Sabsever, Y.Arai, T.Emi and H.Shibata: *Mater. Trans., JIM*, **39** (1998), 587.
- 12) S.C.Gill and W.Kurz: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 139.
- 13) Y.Liu and J.Mazumder: *Laser Mater. Process.*, **4** (1994), 69.
- 14) H.Shingu and K.Ishihara: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **25** (1986), 16.
- 15) R.Mehrabian: *Int. Met. Rev.*, **27** (1982), 185.
- 16) B.Sundman, B.Jansson and A.O.Andersson: *Calphad*, **9** (1985), 153.
- 17) Ternary Alloy Phase Diagrams, ed. by P.Villas et. al., ASM International, Ohio, **7** (1995).
- 18) Y.H.Lee, K.Y.Kim, K.T.Kim and Y.D.Lee: *Mater. Sci. Technol.*, **14** (1998), 757.
- 19) A.Alamo, H.Aubert, J.Laniesse, C.Lelong, M.Pigoury and C.Foucher: *Strength Met. Alloy*, **3** (1986), 2041.
- 20) 第5版金属便覧, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1990), 514.