

種々の方法で溶射したCo-Cr-Mo合金溶射皮膜の組織と硬さへの影響因子*

桑嶋 孝幸*, 柳原 圭司**, 飯村 崇*, 園田 哲也*, 岩淵 明**, 千葉 晶彦***

Micro Structure of Co-Cr-Mo Alloy Coatings Sprayed by Cold Spray, HVOF and Plasma Spray Processes and Influential Factor of their Micro Vickers Hardness*

Takayuki KUWASHIMA*, Keiji YANAGIHARA**, Takashi IIMURA*, Tetsuya SONODA*, Akira IWABUCHI**, Akihiko CHIBA***

Co-Cr-Mo alloy has superior material properties such as corrosion and wear resistance and so on. Therefore the alloy is applied to biomaterial. Most studies, however, have not focused on the thermal spray using Co-Cr-Mo alloy.

In this study gas atomized Co-Cr-Mo powder was sprayed on SS400 substrate using cold spray, HVOF and plasma spray methods. Kinetic Metallization System manufactured by Inovati, USA was used as cold spray equipment. Plasma spray was carried out in various spray conditions. Their coating micro structures were observed by FE-EPMA (JXA-8530F manufactured by JEOL) and micro vickers hardness were measured. Cold sprayed coating and used powder were observed electron backscatter diffraction pattern (EBSD). Also heat treated ones were observed, too.

HVOF and plasma sprayed coatings consist oxide in their coatings. Cold sprayed coating was dense coating without oxide. Micro Vickers hardness of coating sprayed by cold spray was higher than other sprayed coatings. Micro Vickers hardness of coatings sprayed by plasma spray tend to increase with increasing plasma power. It was due to quantity of oxide in coating. On the other hand much deformation exists in cold sprayed coating from EBSD analysis. Used powder was γ phase and cold sprayed coating was almost ε phase. Stress - induction phase transformation occurs in cold spray process. It is clear that the high hardness is due to deformations in the coating.

Keywords : Co-Cr-Mo alloy, thermal spray, microstructure, micro vickers hardness, EBSD

Co-Cr-Mo合金は、耐食性、耐摩耗性に優れている。そのため生体材料として適用されている。しかしながら、その合金の溶射に関する研究はほとんどない。

この研究では、ガスアトマイズされたCo-Cr-Mo合金粉末をコールドスプレー法、HVOF溶射法、プラズマ溶射法でSS400基材上に成膜した。コールドスプレー装置は、アメリカのイノバティ社製の装置を使った。プラズマ溶射装置は、種々の溶射条件で行った。それらの皮膜組織は、FE-EPMA (日本電子製 JXA-8530F) で観察し、マイクロビッカース硬さも測定した。コールドスプレー皮膜は、EBSD解析を行った。また、熱処理を行った皮膜も観察した。

HVOF溶射とプラズマ溶射は、皮膜中に酸化物が認められた。コールドスプレー皮膜は緻密で、他の皮膜よりも硬かった。プラズマ溶射皮膜の硬さは、プラズマ出力の増加に伴って、増加する傾向が認められた。これは、皮膜中の酸化物のためである。一方、EBSD分析の結果からコールドスプレー皮膜には多数のひずみが存在していた。粉末は γ 相であったが、コールドスプレー皮膜は ε 相であった。スプレー中に応力誘起変態が起こった。硬さはこの皮膜中のひずみが原因であることが明らかとなった。

※原稿受付 2012年11月14日

* 地方独立行政法人岩手県工業技術センター (〒020-0852 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2)

** 国立大学法人岩手大学工学部 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-8)

*** 国立大学法人東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1)

* Iwate Industrial Research Institute (3-35-2 Iiokashinden, Morioka, Iwate 020-0852, Japan)

** Faculty Engineering, Iwate University (4-3-8 Ueda, Morioka, Iwate, 020-8551, Japan)

*** Institute for Materials Research, Tohoku University (2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan)

1. 緒言

生体用材料のひとつであるCo-Cr-Mo合金に関する研究開発が盛んに行われている。一時期、Ni基超合金の登場でCo基合金の産業応用に関する研究開発は低調になったが、人工関節材料としての力学的特性の改良、熱処理の最適化、炭化物析出に関する基礎的な研究が展開されてきた。1990年代後半には人工股関節の臨床応用がなされ、耐食性、耐摩耗性などの優れた特性を有するCo-Cr-Mo合金が注目されるようになった。このような中で、より性能の優れたCo-Cr-Mo合金の開発が進められている¹⁾。

一方、Co-Cr-Mo合金の優れた特性を一般産業へ応用するための取り組みも行われている。岩淵らは、射出成形機のスクリューへの応用について検討を行っており²⁾、成形時に射出成形材料から発生する腐食性ガスに対して優れた耐食性を示し、このことによって長寿命化が図れることを示している。この他にも多くの試作にトライをしており、一般産業への応用についても盛り上がりを見せている。

一般産業分野では、優れた材料特性を併せて、コスト低減のための取り組みが非常に重要である。Co-Cr-Mo合金では、主要元素がどれも高価な希少金属である、熱間鍛造で成形を行うために製品形状に制限がある、高硬度であるために機械加工に時間がかかるなどコスト低減のための解決すべき課題が山積している。

表面改質技術のひとつである溶射法は加工速度が速く、金属、サーメット、セラミックスなどほとんどの材料のコーティングができるために製鉄、電力、自動車産業などの多くの産業で使用されている。

溶射法ではコーティングする材料をプラズマや燃焼炎などの熱源を利用して加熱しながら基材に吹き付けてコーティングを行う技術である。そのため一部の溶射法を除いて原料の酸化や相変換等が起こり、得られた皮膜もこれらの混合皮膜となり、皮膜組織は粉末冶金のように均一な組織ではないという課題がある。酸化については、減圧プラズマ溶射法によって防止はできるものの、作業性が劣り、熱ピンチ効果によって細く絞られたプラズマに投入された材料は、熱的な影響を受ける。このような中、新しいコーティング方法であるコールドスプレー法が近年非常に注目を集めている。この方法は、金属やサーメットなどの粉末をHeなどのキャリアガスを使って特殊ノズルから音速以上に加速して、基材に吹き付けてコーティングを行う方法である³⁾。この方法では原料粉末を溶かさずにコーティングができるため、従来の溶射法のように材料の酸化や分解等が起きず均一な皮膜が得られる特徴がある。コールドスプレー装置は多くの装置が市販されているが、使用するガス圧力によって低圧型と高圧型に分類される。コスト低減という観点からは、ガス使用量の少ない低圧型が有利であるが、高圧型は、成膜量や原料粉末に関する自由度が広いなどの特徴を有しており、両者とも一長一短がある⁴⁾。

Co-Cr-Mo合金を溶射法で安価な基材表面に成膜できれば、

製品形状の自由度が上がり、高価な材料の使用量を低減できる。併せて摩耗した基材も補修して再利用できるようになると考えられ、コスト低減にもつながるものと期待される。しかしCo-Cr-Mo合金の溶射に関する研究はほとんど見当たらない。

そこで本研究では、Co-Cr-Mo合金粉末を種々の方法で溶射を行い、皮膜組織や硬さ等の基礎的な物性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

金属基材は、幅50mm、長さ60mm、厚さ5mmのSS400を使用した。使用に際しては、アセトンで洗浄した後、ブラスト処理を行い実験に供した。

使用した粉末外観のSEM写真をFig.1に示す。粉末は、ガスタマイズ法で製造した粉末で、外観の形状は球形をしている。溶射方法については後述するが、コールドスプレー法は25 μm 以下の粒度、HVOF溶射法、プラズマ溶射法では、25～63 μm の粒度の粉末を使用した。コールドスプレー法の粒度が小さいのは、大きな粒径の粉末では成膜できないためである。粉末は試験片のコーティングを行う前に、乾燥炉で十分に乾燥した後に実験に供した。

2.2 溶射方法

溶射はコールドスプレー法、HVOF溶射法、プラズマ溶射法の3種類について試験片を作製した。それぞれの溶射法の成膜条件をTable1～3に示す。コールドスプレー装置は、米国イノバティ社製の低圧型コールドスプレー装置であるKinetic Metallization System (KM-CDS)を使用した。プロセスガスとしてHeを使用した。プロセスガスは、スプレーガンのヒーターによって加熱され(以下、この温度をTCU設定温度、ガス圧力をTCUガス圧力と記す。)、急激に膨張しながら超高速のガス流となり、スプレーガン内のミキシングチャンパー内で粉末と混合され、超高速のガス流とともにノズルから噴出される。超高速に加速された原料粉末は、基材に向かって吹き付けられ皮膜が形成される。

HVOF溶射及びプラズマ溶射は、いずれもスルザーメテコ社製のダイヤモンドジェット溶射装置とF4-MBガンであ

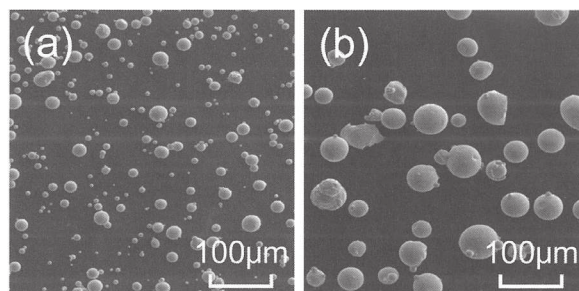


Fig.1 SEM photographs of used powders.
Size: (a)-25 μm , (b) 25-63 μm

Table 1 Cold spray conditions.

TCU gas pressure (MPa)	(He) 0.62
TCU gas temperature (K)	700K
Spray distance (mm)	15
Traverse velocity (mm/s)	50
Step (mm)	0.8
Powder feed rate (g/min)	15.6

Table 2 HVOF spray conditions.

Flow rate (L/min)/ Pressure (MPa)	O ₂	293 / 1.03		
	Propylene	79 / 0.69		
	Air	350 / 0.52		
Spray distance (mm)		175		
Traverse velocity (mm/s)		750		
Step (mm)		3		
Powder feed rate (g/min)		38		

Table 3 Plasma spray conditions.

Flow rate (L/min)/ Pressure (MPa)	Ar	50 / 0.52			
	H ₂	0.0 / 0.34	0.5 / 0.34	3.0 / 0.34	9.5 / 0.34
Current (A)		600			
Voltage (V)		38	52	60	76
Powder feed rate (g/min)		40			
Spray distance (mm)		140			
Traverse velocity (mm/s)		750			
Step (mm)		3			

る。HVOF 溶射では、プロピレン-酸素を燃料ガスとして使用し、溶射距離175mm、ステップ3mm、トラバース速度750mm/sで溶射を行った。プラズマ溶射では、作動ガスとしてArとH₂を使用し、プラズマの出力を調整するために2次ガスのH₂量を調整し、22.8, 31.2, 36.0, 45.6kWの4水準で溶射距離140mm、ステップ3mm、750mm/sで溶射を行った。いずれの溶射方法でも、スプレーガンは(株)安川電機製の6軸多関節ロボットに取り付け、プログラムによる自動方式でコーティングを行った。皮膜厚さは約250 μmになるようにパス数を調整した。

コールドスプレー皮膜では、皮膜の結晶構造等を明らかにするために熱処理を行った。熱処理は、(株)島津製作所製の真空電気炉を使用して、真空中で昇温速度10K/min、保持温度1073K、保持時間3hで行った。冷却は、炉冷である。

2.3 評価方法

成膜後の試験片は精密切断機で所定の大きさに切断し埋込樹脂に包埋後、自動研磨機で仕上げた皮膜断面をそれぞれ評価した。

皮膜断面組織観察及び分析は、日本電子(株)製フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ(FE-EPMA)JXA-8530Fで行った。併せてこの装置に取り付けている(株)TSL製の結晶方位解析装置により粉末断面及びコールドスプレー皮膜断面の結晶方位解析を行った。この装置は、電子顕微鏡中に試料を70°傾けてセットし、そこに電子線を照射して発生する菊池パターンを解析することにより、その点の結晶方位や結晶系を決定する装置である⁵⁾。この測定を連続的に行うことで方位マッピング像のデータとなり、さらに粒界構造、結晶粒分布、極点図等々のデータとして定量的な解析もできる。結晶方位解析にあたっては、機械的な研磨による試料表面の歪みの影響を受けるため、試料作製は、(株)日本電子製クロスセクションポリッシャーでArイオンによる研磨処理を行った。皮膜の結晶構造を調べるために(株)リガク製のX線回折装置(RINT-2200V)を使用した。

溶射皮膜のマイクロビッカース硬さは、(株)ミットヨ製微小硬さ試験機を用いて試験荷重200gで測定を行った。

また、荒田式溶射皮膜試験装置ACT-JP 3型を用いて、皮膜のプラストエロージョン性を評価した。試験方法の概略図をFig.2に、試験条件をTable4に示す。プラスト材にはアルミナグリッド#54を使用し、噴射角度30°、一回あたりの噴射量70g、噴射時間60sで試験を行った。試験では初期摩耗を考慮して、摩耗減量が安定してから10回試験を行い、平均値を求めて評価した。

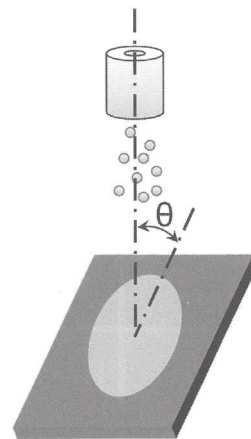


Fig.2 Schematic diagram of blast erosion test.

Table 4 Blast erosion test conditions.

material	Al ₂ O ₃ (#54)
Pressure (kPa)	340
Flow rate (L/min)	296
Blast quantity (g)	70
Blast angle (°)	30

3. 実験結果

3.1 Co-Cr-Mo 合金溶射皮膜の断面組織と硬さ

Fig.3にそれぞれの溶射法で成膜した皮膜断面の反射電子線像を示す。HVOF 溶射, プラズマ溶射では皮膜中に黒い酸化物と思われる組織が観察される。HVOF 溶射では, 皮膜中に半円状の組織が観察されるが, これは, HVOF 溶射では粒子速度が非常に速いため, 粉末は半熔融状態で基材に衝突して皮膜が形成されるためである。これに対してよりフレーム温度が高いプラズマ溶射では, 出力の低い条件で成膜した皮膜中には半円状の組織が認められるものの, 36kW以上の出力の高い条件では半円状の組織はほとんど認められず, 黒色と溶射皮膜特有のラメラ組織が観察される。HVOF 溶射皮膜でも, 半円状組織のまわりを中心として黒色の組織が観察されている。この黒色部分を分析したところ酸素の強度が高いことから, 酸化物相であると考えられる。これに対してコールドスプレー法で成膜した皮膜は, 若干の気孔が観察されているが, 黒色の酸化物相は観察されず緻密な皮膜が形成されている。このように皮膜組織では, 溶射材料に対するエネルギーの与え方によって異なる相構成の皮膜が得られる。すなわち運動エネルギーのみを与えるコールドスプレー法では酸化物を含まない皮膜組織となり, 運動エネルギーと熱エネルギーを与えるHVOF 溶射法, プラズマ溶射法では酸化物を含んだ皮膜組織となる。

次にそれぞれの皮膜のマイクロビッカース硬さ測定結果をFig.4に示す。皮膜のマイクロビッカース硬さは, コールドスプレーで成膜したものが520HVと最大値を示している。以下, HVOF 溶射法, プラズマ溶射法の順に硬さは低下傾

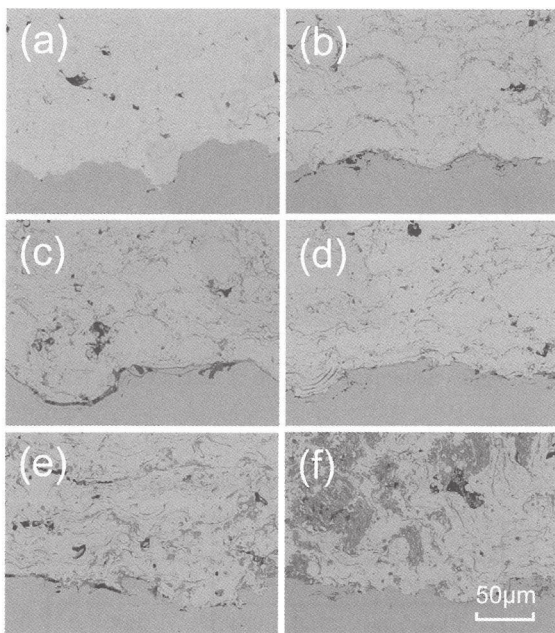


Fig.3 Back scattered electron images of cross section of each sprayed coatings.
 (a):cold spray, (b):HVOF, (c)-(d):plasma, (c):22.8, (d) 31.2, (e) 36.0, (f) 45.6 (kW)

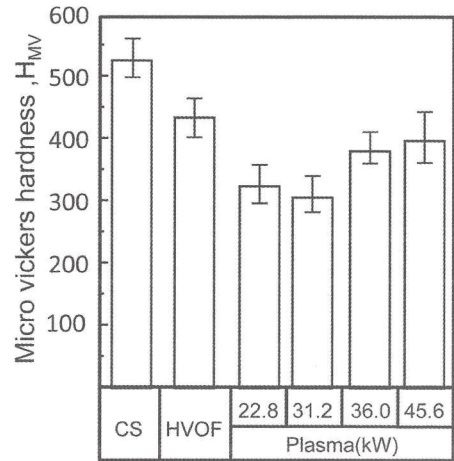


Fig.4 Micro vickers hardness of each sprayed coatings.

向を示すが, プラズマ溶射法では出力31.2kWで硬さが低下するが, 出力36.0kW以上では硬さが増加する傾向が認められる。これらの結果から溶射法によって皮膜の硬さが変化する原因が異なることが示唆された。

3.2 プラズマ溶射 Co-Cr-Mo 合金溶射皮膜の硬さの影響因子

Co-Cr-Mo合金は, 熱間鍛造による強化によってas cast材に比べて, 強度, 伸びとも大幅な性能向上を図れることが知られている⁶⁾。コールドスプレー法は, 固体状態での成膜プロセスであり, 粒子が基材に衝突した時の変形によって多量の歪みが導入され, 機械的な性質が変化することが推察される。これに対してHVOF 溶射法やプラズマ溶射法は, 原料粉末に熱エネルギーを与えて粉末粒子を熔融または半熔融状態で吹き付けることによって成膜するプロセスであり, 多量の歪みが皮膜中に導入されることは考えにくい。そこでプラズマ溶射でプラズマ出力の増加によって硬さが上昇した原因について検討を行った。

Fig.5にプラストエロージョン試験結果を示す。若干のばらつきはあるものの, コールドスプレー法では, 46mm³, HVOF 溶射法では50mm³となっている。低出力のプラズマ溶射法による皮膜の摩耗減量は, 出力31.2kWの46mm³をピークとして, 出力36kW以上で成膜した皮膜の摩耗減量は, その他の皮膜に比べて100mm³前後と2倍以上の摩耗減量となっている。プラストエロージョン試験は, 皮膜中の粒子間結合度の影響を受けると言われている⁷⁾。出力31.2kWでは, 22.8kWと比較して原料粉末が良く溶けて成膜されたため, 皮膜内の粒子間結合度が強かったためであると推定される。高出力で成膜した皮膜中には, 大気中の酸素によって酸化された介在物が多量に含まれており, 酸化物相と金属相の間には, 冶金的な接合は無く, 粒子間の結合は弱い。そのためプラストエロージョン試験結果に影響を与えていると推察され

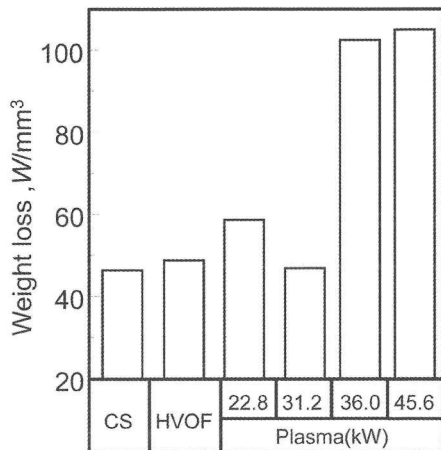


Fig.5 Results of blast erosion tests.

た. Fig.3の反射電子線像では, 出力の高い皮膜中に黒色の組織が多く観察されている. この黒色組織に注目して, プラズマ溶射した皮膜を電子顕微鏡で10カ所の写真を撮影し, 二値化によって黒色部分の全体に対する面積率を求めた. 尚, 二値化するにあたり, 気孔は除いている. この結果をFig.6に示す. この図から明らかなようにプラズマ出力と酸化物の面積率には相関が認められる. すなわち高出力のプラズマ溶射では, 皮膜中の酸化物量が増加して皮膜の硬さが上昇したと考えられる.

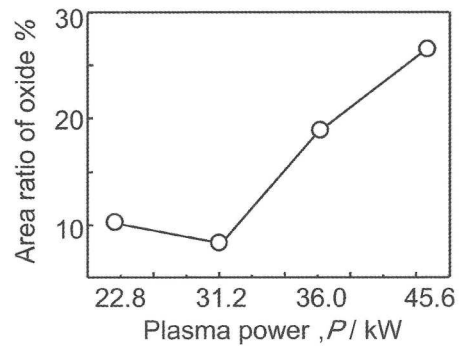


Fig.6 Relationship between plasma power and area ratio of oxide in plasma sprayed coatings.

3.3 コールドスプレーしたCo-Cr-Mo合金溶射皮膜組織

次に運動エネルギーのみで成膜されるコールドスプレー皮膜の硬さが高い原因について検討を行った.

コールドスプレーしたCo-Cr-Mo合金溶射皮膜の組織的な検討を行うために結晶方位解析を行った. 比較のために原料粉末についても同様に解析を行った. Fig.7に原料粉末断面及びコールドスプレー皮膜断面のイメージオリティ (IQ) マップ及び逆極点図 (IPF) マップを示す. 結晶方位解析は, Co-Cr-Mo合金の主要な相である γ 相と ϵ 相について測定を行い, 両マップとも信頼性指数 (CI値)が高いとされる0.1

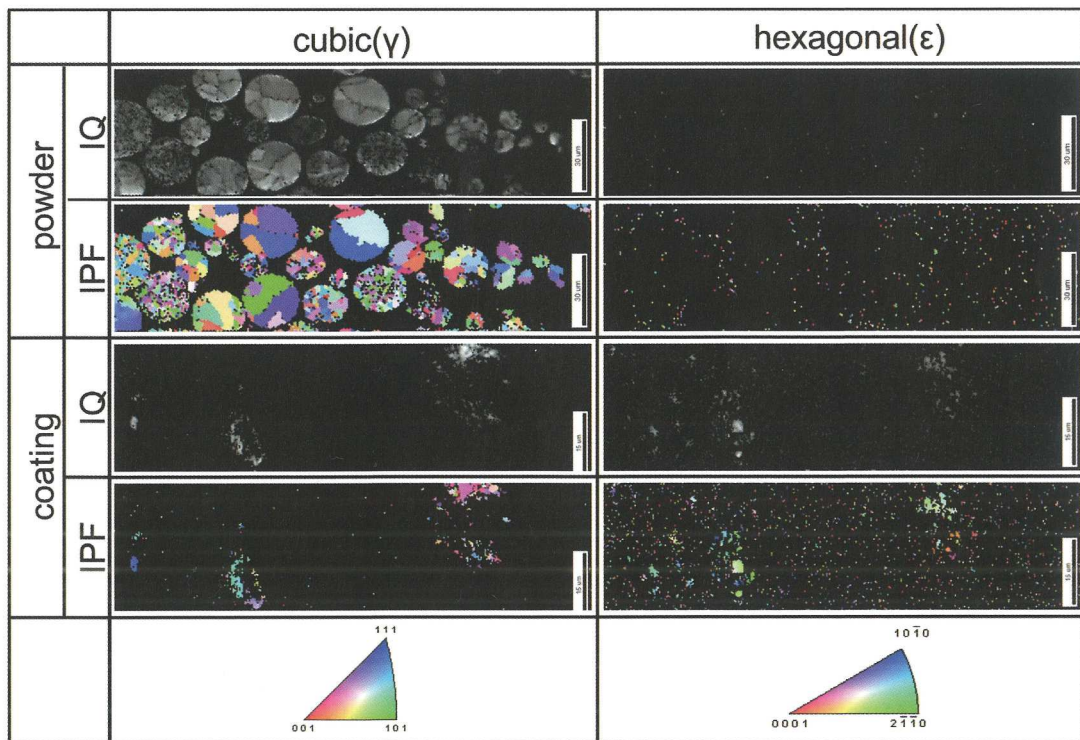


Fig.7 Image quality (IQ) maps and inverse pole Figure (IPF) maps of cross section of used powder and cold sprayed coating.

以上でフィルタリングをしている。この結果からわかるように粉末断面では、良好なIQマップが得られており、IPFマップに注目すると ϵ 相はほとんど認められず、ガスアトマイズ法で製造されている原料粉末は γ 相のみからなっていることがわかる。これに対してコールドスプレー法で成膜した皮膜のIQマップでは、 γ 相、 ϵ 相ともわずかな領域で像が得られているもののほとんどの領域では良好な像は得られなかった。測定時も菊池パターンはほとんど観察されなかった。結晶方位解析では、あらかじめ測定試料の結晶系情報を設定して測定を行う。そのため大きな歪みが入っているなど格子が設定した情報と異なるような場合は測定が難しい。原料粉末では測定ができていたこと、測定時に菊池パターンが観察されなかったことから成膜時の原料粉末の衝突によって大きな歪みが皮膜中に存在することが推察された⁵⁾。そこで熱処理を行った皮膜のX線回折測定を行った。その結果をFig.8に示す。比較のために原料粉末、未処理の皮膜の結果も併せて示す。原料粉末はすべて γ 相からなっていてピークはシャープである。これに対してコールドスプレー皮膜は、 γ 相と ϵ 相から構成されていて、それぞれのピーク幅は広がっている。Co-Cr-Mo合金は応力誘起マルテンサイト変態によって γ 相から ϵ 相に変態する。この結果は、コールドスプレーによる成膜時に粉末粒子の衝突による衝撃によって相変態が起こっていることを示している。皮膜の測定結果では、どのピークもブロードとなっていることから結晶性が悪く、そのため結晶方位解析では、明瞭な菊池パターン得られなかったと思われる。熱処理を行った結果に注目すると粉末では、 γ 相と ϵ 相からなっている。 γ 相からなるCo-Cr-Mo合金は973~1273Kの熱処理で γ 相から ϵ 相に一部が変態

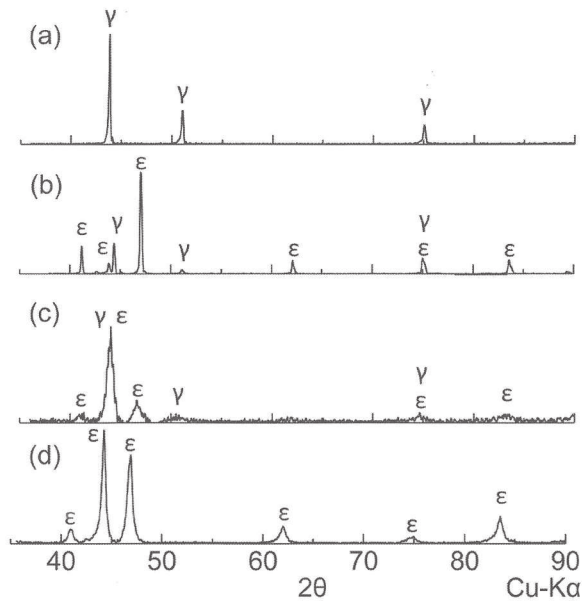


Fig.8 XRD patterns of used powder and cold sprayed coatings and their heat treated ones. (a) powder, (b) heat treated powder (1073K), (c) cold sprayed coating, (d) heat treated coating (1073K)

する。これに対して熱処理した皮膜は、 ϵ 相のみから構成されている。このことは、コールドスプレーでは、成膜時の衝撃による応力誘起変態によってほとんどが ϵ 相に変化していることを示していると考えられる。

4. 考 察

3種類の溶射方法でCo-Cr-Mo合金皮膜を作製し、皮膜組織や硬さなどを調べた。3種類の溶射方法では、原料粉末に対するエネルギーは、コールドスプレーは運動エネルギーのみ、その他のHVOF溶射法、プラズマ溶射法は、運動エネルギーと熱エネルギーである。そのためHVOF溶射法、プラズマ溶射法では、得られた皮膜の相構成は、Co-Cr-Mo合金相の他に酸化物を含んだものとなる。硬さについては、コールドスプレー法で成膜したものが最大値を示し、プラズマ溶射法では出力の上昇に伴って、硬さは高くなる傾向を示した。これらの皮膜硬さの影響因子についてまとめたものをFig.9に示す。すなわち溶射のフレームによって溶融し大気中の酸素と反応して生成した酸化物を含む皮膜については、酸化物の含有量が硬さへ影響を与える。これに対してコールドスプレー法で成膜した皮膜は、固体プロセスで成膜されており、成膜時の衝撃による応力誘起変態によって多量の歪みを含んだ皮膜となることで硬さが上昇する。産業応用の観点から考えるとコールドスプレー法は、まだ発展途中のプロセスであること、粉末粒度が細かいものを使用するために原料コストが高いこと、逆にプラズマ溶射では、酸化物を多量に含んだ皮膜となり、粒子間結合度も高くないことを考慮すれば、現時点では、HVOF溶射法が最適な溶射方法と考えられる。

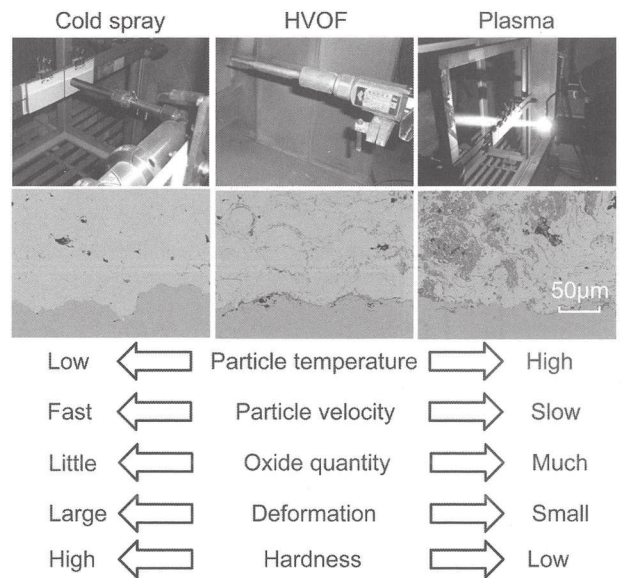


Fig.9 Schematic diagram of influential factor for micro vickers hardness of Co-Cr-Mo coatings in each spray methods.

5. 結 言

Co-Cr-Mo合金粉末を種々の溶射法で皮膜を作製し評価を行った。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) コールドスプレー法で成膜した皮膜は、酸化物を含まない均一な組織となっており、マイクロビッカース硬さも最大値が得られた。
- (2) プラズマ溶射では、出力の上昇に伴って硬さが上昇する傾向が認められた。硬さと酸化物の量は相関があり、酸化物の量が増えることによって硬さが上昇する。
- (3) 原料粉末は γ 相のみから構成されていた。コールドスプレー法で成膜した皮膜は、成膜時の衝撃による応力誘起変態によってほとんどが結晶性の悪い ϵ 相となる。そのため結晶方位解析では、明確な結果を得ることは難しいが、1073Kで熱処理することによって ϵ 相単体の方位マップが得られた。
- (4) それぞれの溶射に使用する粉末粒度や硬さなどを考慮するとCo-Cr-Mo合金粉末溶射はHVOF溶射法が最適であると思われる。

謝 辞

本研究を実施するにあたりご協力いただいた岩手県工業技術センター研究スタッフ佐藤恵氏、岩手大学工学部4年鈴木理樹也君（当時）に感謝いたします。

本研究は、文部科学省地域イノベーションクラスタープログラムにより実施したものである。ここに記して、関係各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 千葉晶彦:生体用Co基合金の高機能化, あたりあ, **46**, 3 (2007), 9-12.
- 2) 柳原圭司, 岩淵明, 千葉晶彦, 桑嶋孝幸, 山崎雅広, 小松国夫, 鈴木勝也: PFA用高耐食・高耐摩耗スクリュー・シリンダの開発, 成形加工シンポジア '11 講演概要, 163-164 (2011).
- 3) 榊 和彦: コールドスプレーの概要ならびにその軽金属皮膜, 軽金属, **56**, 7 (2006), 376-385.
- 4) 深沼博隆: 高温・高圧コールドスプレー装置の開発, 溶射, **47**, 4 (2010), 179-188.
- 5) 鈴木誠一: EBSD読本, (株)TSLソリューションズ, 技術資料.
- 6) 千葉晶彦: Co-Cr-Mo合金, バイオマテリアル, **23**, 2 (2005), 1-7.
- 7) 桑嶋孝幸, 高橋幾久雄, 富田友樹, 大森 明: HVOF-YAGレーザーハイブリッド溶射法で作製されたWC-12mass%Co皮膜の硬さに及ぼすレーザー出力の影響, 高温学会誌, **27**, Supplement (2001), 269-273.