液中レーザ局所改質法の開発と

それを用いた医療用ステンレス鋼の摩擦摩耗特性の向上

栃木県産業技術センター 機械電子技術部主任 江面 篤志(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015220)

キーワード:レーザ,表面改質,摩擦摩耗

1. 研究の目的と背景

近年,内視鏡を用いた腹腔鏡下手術では,さらなる患者 の負担軽減のために体にあける孔の小径化が進んでおり, それに伴い,挿入する鉗子などの手術用器具は細径化して いる.組織の把持,切断,縫合といった作業を行うため, 鉗子は,曲げやひねりなどの運動機能が必要である.これ らの機能を付加するため,鉗子には微小歯車が使用されて おり,その摺動面には高い耐摩耗性が求められている.鉗 子の長寿命化のため,摺動面には各種コーティングや熱処 理などの表面改質を施す必要がある.しかし,小型鉗子に 用いられる微小歯車は高精度形状が要求されるため,基材 全体を対象とした表面改質法では,要求精度を満たすこと が難しい.そのため,歯車の形状変化を最小限に留め,な おかつ表面改質処理が行える局所改質法が求められてい る.

局所領域を対象とした表面改質には,局所加熱が行える レーザを用いたものがある^{1),2)}.例えば、川澄ら³⁾はS45C 材に対しレーザによる焼入れ処理を行い,入熱量と焼入れ 深さの関係について明らかにしている. また, K.Nishino ら⁴⁾は,窒素雰囲気中で純Ti材に対しレーザ照射による 窒化処理を行い、表面硬度が向上することを示した.しか し、これらの研究事例で使用しているレーザは出力が大き く,形成される改質層の厚さは数100 µm~数 mmのオー ダーであるため、細径鉗子に用いられる歯車にとっては、 過大な処理となってしまう. このため, より局所的な表面 改質法の確立が必要である. 100 μm 以下の領域の表面改 質には低出力レーザを用いる必要があるが,低出力レーザ による表面改質では, 改質層を形成する拡散成分の供給法 が課題である.レーザによる窒化処理では,窒素ガス雰囲 気が必要となり、また、粉末やめっきなど、固体の状態で の供給では基材表面まで十分に加熱することができない. そのため,拡散成分を溶液中に溶解させて供給する湿式法 による新たな表面改質法の提案を行う.

本研究では、細径鉗子などの医療機器に用いられるオー ステナイト系ステンレス鋼 SUS316L 材の表面改質を検討 する.オーステナイト系ステンレス鋼は、焼入れによる表 面硬化及び耐摩耗性の向上が望めないため、異元素拡散に よる表面改質処理が行われている.その中でも Al 成分の 拡散は多くの利点がある.熱処理を経て形成される Al-Fe 金属間化合物や FeAl₂O₄ など、Fe 成分と Al 成分を含む物 質は、表面の硬さ^{5)~8)}の上昇が見込め、耐摩耗性^{9)~13)}の 向上が期待できる.本研究では、Al成分を含む Al(NO₃)₃ 水溶液に浸漬させた SUS316L 材に対し、レーザ照射を行 うことで、Al成分を拡散させる液中レーザ局所改質法の 開発を目的として基礎実験を行い、形成される改質面の摩 擦摩耗特性について検討した.

2. 実験方法

2・1 試験片と溶液

本研究では, 試験片として表1に示す組成を有するオー ステナイト系ステンレス鋼 SUS316L を用いた. 同材を φ 15 mm×t4 mmの円盤形状に機械加工した後, 耐水研磨紙 およびアルミナ懸濁液を用いた研磨により鏡面仕上げを 行った. 同材表面に Al 成分を拡散させた改質層の形成を 試みるため, Al イオンを含む Al(NO₃)₃水溶液を用いるこ ととした. 溶液の濃度は 10 mass%とした.

	表1 試験片の組成			試験片の組成			(mass	5%)
С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr	Мо	Fe
0.018	0.28	1.25	0.037	0.023	12.0	16.25	2.00	Bal.

2・2 実験装置の概要

本研究で取り扱う局所改質法は,基材の変形を防止する ため 10~30 µm 程度の改質層の形成を目指したものであ る. そのため, 低出力のパルス発振ファイバーレーザユニ ット(YLP-1 IPG.co, 波長 1064 nm, パルス幅 100 ns)を 用いた. 当該装置は小型かつ軽量であるため、マシニング センタなどの加工機に取り付けて使用できる利点がある. 図1のように当該ユニットを超精密加工機(LINIMAX 東洋工学)に取り付け、加工機の駆動機構を利用して図2 に示すパターンでレーザ走査を行った.また,SUS316L 試験片は図1のようにステージ上面に取り付け、Al(NO3)3 水溶液中に浸漬させた. 基材が取り付けてあるステージは, 治具に対しネジ部を介して挿入・固定されており, 高さの 微調整が可能である.本実験ではこの機構を利用して試験 片上面からの液面高さを1mmに設定した.また、レー ザ照射に伴い,溶液が蒸発し,液面高さが変化するため, 溶液浴には液送ポンプを接続し,液面高さが一定となるよ うにしてある.





図1 実験装置の外観

2・3 レーザ照射条件及び照射面の評価方法

本研究では、試料表面への入熱量の影響について調べる ため、レーザのデフォーカス量を変化させて実験を行った. レーザ照射条件の詳細を表2に示す.レーザ照射後、SEM を用いて試験片表面の観察および元素分析を行った.また、 照射面から深さ方向への拡散層の拡がりを観察するため、 照射面を切断し、SEMにより断面方向の元素分析を行っ た.さらに形成した拡散層内のAl成分、Fe成分、O成分 の状態について検討するため、X線回折法により構造解析 を行った.

表 2	レーザ照射条件	
Wavelength	1064 nm	
Pulse width	100 ns	
Repetition frequency	35kHz	
Power	9 W	
Scan rate	50 mm/min	
Focal distance	30 mm	

被処理面の耐摩耗性を調べるため,往復摺動式摩擦摩耗 試験機を用いて摩擦摩耗試験を実施した.往復摺動方式の 摩擦摩耗試験の模式図を図3に示す.また,試験条件を表 3に示す.試験中には,試験機に搭載されたロードセルに より摩擦力を測定し,摩擦係数の推移を測定した.試験後 は,SEMを用いて摩耗痕を観察し,各試験片の摩耗特性 について検討を加えた.摩擦摩耗試験には,デフォーカス 量を0,1,2mmとしてレーザ照射を施した試験片のほ か,比較として,純水中でレーザ照射を施した試験片とレ ーザ照射を施していない試験片を用いた.



表 3	摩擦摩耗試験条件
Load	0.1 N
Friction width	3 mm
Friction speed	300 mm/min
Sliding distance	54000 mm

2・4 伝熱解析シミュレーションの方法

本研究では、レーザ照射時の試験片表層の温度分布を求 めるために有限要素法による非定常熱解析を用いた.なお、 使用したプリポストは Femap、ソルバーは NX Nastran である.本研究ではガウス分布で表されるエネルギ密度を 有するレーザを用いた.レーザ照射面上に計算で求めたレ ーザのエネルギ分布に基づき各節点にエネルギ値を配置 し、初期条件とした.この際、試験片の温度上昇に寄与す るレーザエネルギ量を算出するため、本研究で用いた SUS316L鋼のレーザに対する吸収率を求める必要がある. そこで、自記分光度計を用いることにより、用いた波長 1064 nm のレーザ光の吸収率を求めた.また、シミュレ ーションで用いたモデルのパラメータを表4に示す.

表4 SUS316L モデルのパラメータ

Density	$7.98\times 10^3 \text{ g/m}^3$
Specific heat	0.5 J/g⋅°C
Heat conductivity	163 J/g⋅s⋅°C
Initial temperature	20.0 °C
Laser absorptivity	31.9%

2・5 傾斜面および円筒面へのレーザ照射実験

本研究では、実製品への適用のため、複雑形状に対して 処理を施すことを想定し、レーザ照射角が被処理面に及ぼ す影響について検討した.その後、照射角の影響を考慮し て円筒面へのレーザ照射処理を行った.図4のように処理 システムの傾斜治具に試験片を取り付け、溶液に浸漬させ た状態でレーザ照射を施した.レーザ照射角が90,80,70, 45 deg となるよう、0,10,20,45 deg の傾斜を有する治具 を金属 3D プリンタ(Sodick, OPM250L)により作製した. このときデフォーカス量が改質面に及ぼす影響について 検討するため、0.25~1.2 mm までデフォーカス量を変化 させてレーザ照射を施した.さらにφ15 mmの円柱形状 の SUS316L 材を切り出し、図5 に示すように液中処理シ ステムに固定した.図6 に示すレーザ走査パターンにてレ ーザ照射を行い、処理面の表面粗さの評価を行った.レー ザ照射条件については表2と同様の条件を用いた.

3. 結果および考察

3・1 レーザ照射による改質層形成

溶液濃度10 mass%, レーザ出力9W, 走査速度50 mm/min デフォーカス量1 mm の条件でレーザ照射実験を行った. レーザ照射面に対し, EDX による成分分析を行った結果 を表5に示す.同表では、Al, O, Fe, Cr, Niの各元素を 足し合わせた値を100%とし、それぞれの元素の存在割合 を濃度換算している.表5より、未照射領域と比較して、 レーザ照射領域では、Al成分、O成分の割合が増加し、 SUS316L材を構成するFe, Cr, Ni成分が減少しているこ とがわかる.基材に最も多く含まれるFe成分と比較して、 Al成分およびO成分の割合が多くなっていることから、 基材表面において反応が生じ、組成が大きく変化したこと が分かる.

表 5	試験片表面	面の ED2	X 分析結	評果(%)	
	A1	0	Fo	Cn	

	Al	0	Fe	\mathbf{Cr}	N_1
Un-treatment area	-	1	68	16	15
Treated area	33	47	14	4	2

3・2 XRD による改質層構成物の同定

前述の試験片で形成した拡散領域での各元素の結合状 態を調べるため、X線回折法による構造解析を行った.得 られた回折ピークを図7に示す.同図中の○で示したピー クは SUS316L 由来のピークである.記号のあとの括弧内 の数値は、それぞれの回折ピークと対応する結晶方位であ る.同図では○で示した SUS316L 由来のピーク以外に◆ で示した複数のピークが存在することがわかる.このピー クは、レーザ照射により生成された物質の回折ピークであ ると考えられる.データベースによると、これらの回折ピ ークはスピネル構造を有する Fe と Al の酸化物である FeAl₂O₄の持つ回折ピークであることがわかった.Fe と Al のスピネル型酸化物は、高硬度かつ耐食性に優れるこ とが知られており^{11)~13)}、本手法により形成された拡散層 も同等の機能を有すると推察でき、耐摩耗性の向上が期待 できる.

3・3 デフォーカス量が改質層形成に及ぼす影響

つぎに、レーザエネルギ密度が変化した際の影響を明ら かにするため、0~3 mm までデフォーカス量を変化させて レーザ照射を行った試験片の断面を FE-SEM により観察 ・分析した.その結果を図8に示す.同図より,デフォー カスを0mmとした場合では,基材表面が大きく加工され, 大きな凹凸が形成されていることがわかる. また, EDX 分析結果から Al 成分は基材表面に存在するものの,明確 な改質層が形成されていないことがわかる.一方,デフォ ーカスを1mmとした試験片では、デフォーカスを0mm とした際よりも基材表面が加工されておらず、Al 成分が 基材表面に局在しており,明確な改質層が形成されている ことがわかる.これは、焦点をずらすことで、エネルギ密 度が低下し基材表面の加工を抑制しつつ、均一な加熱が行 われたことを示している. また, デフォーカス量を2mm とした場合では、デフォーカスが1mmの時よりも改質層 が薄くなっていることがわかる.これはエネルギ密度の低



図4 傾斜面へのレーザ照射実験の外観



図8 試験片断面の SEM 観察および EDX map 分析結果

下に伴い, 基材への入熱量も低下したためであると考えら れる. このことは、デフォーカス量の調整により、改質層 の厚さを制御することができることを示している.また、 デフォーカス量を3mmとした場合では、Al成分はほとん ど検出されず、改質層が形成されていないことがわか る.このことにより、改質層が形成されるデフォーカス量 の閾値は2から3mmの間に存在することがわかった.

3·4 摩擦摩耗試驗結果

溶液濃度10 mass%, レーザ出力9W, 走査速度50 mm/min の条件でデフォーカス量を0,1,2 mm としてレーザ照射 を施した試験片に対し,摩擦摩耗試験を実施した.摩擦摩 耗試験中の摩擦係数の推移を図9に示す.なお,同図には, 比較のため,レーザ照射処理を施していない試験片の摩擦 摩耗試験結果も示した.図9より,デフォーカス量を1 および2 mm としてレーザ照射を施した試験片の摩擦係数 は小さく,デフォーカス量0 mm 及び,未処理材の摩擦係 数が大きいことがわかる.このことから,デフォーカス量 を1および2 mm としてレーザ照射を施すことで,摺動性 に優れた改質面を形成できることがわかる.

また,摩擦摩耗試験後の摩耗痕について,SEMを用い て観察した結果を図10に示す.同図より,デフォーカス 量を1および2mmとしてレーザ照射を施した試験片に形 成された摩耗痕の幅は狭く,デフォーカス量0mmおよび 未処理材に形成された摩耗痕の幅が広いことがわかる.こ のことから,デフォーカス量を1および2mmとしてレー ザ照射を施すことで,高い耐摩耗性を有する改質面を形成 できることがわかった.



図9 摩擦摩耗試験時の摩擦係数の推移



図10 摩擦摩耗試験後の摩耗痕の SEM 観察結果

3・5 伝熱シミュレーション結果

3・5・1 デフォーカス量を1 mm とした場合

伝熱シミュレーションにより,デフォーカス量を1mm としてレーザ照射を行った場合の温度分布を求めた.その 結果,モデル全体で最高温度まで加熱されたのは,レーザ 照射領域の中心に配置した節点であり,その温度は,鉄の 融点である1,500℃を超える5,430℃となっていた.また, この接点より,Z軸の負方向にある節点の温度についてプ ロットした結果を図11に示す.同図より最表層部におい て,最も温度が高く,表層部からの距離が増加するととも に,指数関数的に温度は低下することがわかる.その中で 表面からの距離が26 μm である領域内において鉄の融点 である1,500℃以上まで上昇していることが読み取れる. また,表層より31 μmにおいては,ステンレス鋼の固溶化 温度の1,150℃以上に加熱されていることが読み取れる.

図12にレーザ照射を施した領域の形状測定を行った 結果を示す. 同図より、レーザ照射によって 28 µm 程度、 表層部が除去されたことがわかる.これは、レーザ照射に より融点以上に加熱され,溶液中に溶解したものと考えら れる.また、同じ試験片の断面について EDX により Al 成分の分布について分析した結果を図13に示す.同図よ り、表層付近に Al 成分が局在していることがわかる. こ れはレーザ照射に伴い、溶液中の Al 成分が拡散したもの と考えられる. また, 同図よりこの拡散領域は 3~6 µm で あることもわかる.これらを併せて考えると、レーザによ る熱影響はレーザ照射前の試験片表層部より 34 um 程度 の深さまで及んでいると考えられる. シミュレーションに より、ステンレス鋼の固溶化温度まで加熱されるのは、表 層から 31 µm の領域であることが示されており,実験によ り確認されたレーザの影響部と同等の領域を示している. このことにより,液中レーザ局所改質法においては,改質 層が形成されるのは、固溶化温度程度まで加熱される領域 であることが示された.





図13 デフォーカス1mmでレーザ照射を施した試験片 断面 EDX 分析結果(図8より再掲)

3・5・2 デフォーカス量を2および3mmとした場合 次にデフォーカス量を2mmとしてレーザ照射を施した 場合の伝熱解析シミュレーションを行った.図14にレー ザ照射領域の中心部での深さ方向の温度についてプロッ トした結果を示す. 同図よりレーザ照射領域の中心の最高 温度は2.146℃となり、この場合も鉄の融点を超える温度 まで上昇していることがわかった.また,改質層が形成可 能なステンレス鋼の固溶化温度まで加熱された領域は表 層より17 um であることが読み取れる.図15 にレーザ照 射領域の形状測定結果を示す. 同図よりレーザ照射により 除去された領域は11 µm 程度であることがわかる.また図 16にEDXによりAl成分について分析を行った結果を示 す. 同図より,形成された改質層の厚さは3µm程度であ ることがわかる.これらより、レーザの影響部はおよそ 14 µm であることがわかる. シミュレーションにより求め た固溶化温度付近まで加熱される領域と比較すると、レー

ザの影響部はほぼ一致している. また,伝熱解析シミュレーションにより,デフォーカ ス量を3mmとした場合の最高温度を求めた結果,1,150℃ となっており,鉄の融点には達していないことが示された. 図8に示したようにデフォーカス量を3mmとしてレーザ 照射を施した試験片には改質層が形成されない.シミュレ ーション解析結果と併せて考えると,ステンレス鋼の固溶 化温度以上に加熱されなければ改質層は形成されないこ とを示唆している.



<u>15 µт</u>

図16 デフォーカス2mmでレーザ照射を施した試験片 断面 EDX 分析結果(図8より再掲

3・6 傾斜面へのレーザ照射実験結果

傾斜治具を用いて,試験片表面に対するレーザ照射角を 45,60,70,80,90 deg として,Na(NO₃)₃水溶液に浸漬させた SUS316L 試験片に対してレーザ照射を施した.レーザ照 射後の被処理面の表面形状を調べるため,それぞれの試験 片に対して SEM を用いて観察を行った.その結果を図1 7に示す.同図より,レーザ照射角の減少とともに被処理 面に形成される凹凸の幅が大きくなり,照射角が 45 deg のときの被処理面はなめらかであることがわかる。これは, レーザ照射角の減少に伴い,レーザの反射率が大きくなり, 試験片表面へのレーザの吸収率が低下し,試験片の溶融が 抑制されるためであると考えられる.



(c) 70 deg(d) 45 deg図 1 7 被処理面の SEM 観察結果

次に,各レーザ照射角度におけるデフォーカス量の影響 について検討するため、デフォーカス量を0.25から1.2 mm まで変化させてレーザ照射を施した.レーザ照射領域 の算術平均粗さ Ra を測定した結果を図18に示す.同図 より,全ての照射角において、デフォーカス量の増大に伴 い、被処理面の表面粗さが低下することがわかる.これは、 デフォーカス量の低下により、レーザスポット内のエネル ギ密度が低下し、試験片表面への入熱量が減少したためで あると考えられる.

3.3 項では、デフォーカス量を変化させ、レーザエネル ギ密度を低下させることで、形成される改質層の厚さが減 少することを明らかにしている.このとき、エネルギ密度 の低下に伴い、被処理面の表面粗さも低下した.レーザ照 射角を変化させてレーザ照射を施した被処理面の表面粗 さも低下しており,形成された改質層の厚さも低下してい ることが推測される.レーザ照射角が連続的かつ不規則に 変化するような複雑形状を有する被処理物に対して,液中 レーザ表面改質法を適用し,均質な改質層の形成を試みる 場合には,照射角とともに変化するレーザ吸収率の変化に 合わせ,試験片表面に入力されるエネルギ量を均一に保つ 手法が必要である.デフォーカス量と形成される被処理面 の表面粗さの相関を示した図18から,同等の表面粗さを 有する被処理面を形成可能なデフォーカス量を読み取る ことができる.図19に被処理面の算術平均粗さ Raが 0.8 µm 程度(図18中破線)となるデフォーカス量をプロッ トした結果とプロット点から求められる近似曲線を点線 で示す.求められた近似曲線の方程式を式(1)に示す.

$D = 0.0003\theta^2 - 0.0235\theta + 0.915$ (1)

式中の θ はレーザの照射角, D は各照射角において被処理 面の Ra が 0.8 µm となるデフォーカス量である. 複雑形状 に対応する場合には,レーザが照射される箇所の照射角 θ を式(1)に代入することで求められるデフォーカス量 D と なるようレーザの焦点位置を調整しながら処理を施すこ とで,均質な改質層を形成することができると考えられる.

3・7 円筒面に対する改質処理

円筒形状を有する SUS316L 材に対して,前項で求めた 補正式により求められるデフォーカス量となるよう走査 経路を補正してレーザ照射を施した.図20にレーザ照射 後の被処理面に対して表面粗さ測定を行った結果を示す. なお,同図には補正を行わず,一定のデフォーカス量でレ ーザ照射を施した結果についても示した.同図(a)より, 補正を行っていない試験片の表面粗さは均一ではなく,レ ーザ照射角が 90 deg となる円筒の頂点付近で最も大きく, 頂点から離れ,レーザ照射角が減少する部位では,表面粗 さが低減していることがわかる.一方,図20(b)より, デフォーカス量の補正を行ってレーザ照射を施した試験 片の被処理面は比較的均一な表面粗さが得られており,補 正の効果が見られた.

4. おわりに

本研究では、液中レーザ局所改質法を提案し、オーステ ナイト系ステンレス鋼 SUS316L 材を硝酸アルミニウム水 溶液に浸漬させた状態でレーザ照射を施し、SUS316L 材 の耐摩耗性向上を試みた.以下に得られた知見を示す.

- 硝酸アルミニウム水溶液に浸漬させた SUS316L 材に対してレーザ照射を施した結果,溶液由来のアルミニウムおよび酸素成分を含んだ改質層が形成された.
- デフォーカス量の増加に伴い、改質層の厚さは低減する.また、デフォーカス量を3mmとしてレーザ照射を



図20 円筒面へのレーザ照射後の表面粗さ測定結果

施した場合には、改質層の形成は見られなかった. 伝熱 シミュレーションにより、レーザ照射時の温度分布につ いて解析を実施した結果、改質層形成には、SUS316L の固溶化温度以上に加熱することが必要であることが 示された.

3) 摩擦摩耗試験の結果、デフォーカス量を0mmとして レーザ照射処理を施した試験片および未処理材と比較 して、デフォーカス量を1および2mmとしてレーザ照 射を施した試験片の摩耗量は減少することが明らかと なった。 4) レーザ照射角の減少とともに、試験片への入熱量が低下し、被処理面の粗さは低減することが明らかとなった、デフォーカス量を調整し、入熱量の減少分を補正することで、円筒面に対して均質な被処理面を形成することが可能である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり,慶應義塾大学 小茂鳥潤教授並 びに国立研究開発法人理化学研究所 大森整主任研究員, 片平和俊専門研究員には,多大なご助言をいただきました. また,本研究は(公財)天田財団の支援を受けて実施いた しました.ここに記して深謝いたします.

参考文献

1)H.Niino and A.Yabe : Surface modification and metallization of fluorocarbon polymers by excimer laser processing, Appl. Phys. Lett. 63, (1993), 3527.

2)田辺郁男,山口直也,水谷淳之介,渡辺哲也,板垣薫: YVO₄ レーザ加工機を用いたステンレス鋼とチタンへ の発色加工,日本機械学会論文集 (C編),69,685(2003), 2470.

3)川澄博通,新井武二:レーザを用いた表面硬化にお ける熱源の影響(第一報),精密機械,47,6(1981),669.

4)K.Nishio, T.Yamaguchi, H.Era, and M.Katoh : Surface Modification of Titanium using Laser Beam, Materials Transactions, 45, 5(2004), 1613

5) M.Potteser, T.Schoeberl, H.Anterwitsch, and J.Bruckner :

The Characterization of the Intermetallic Fe-Al Layer of Ateel-Alumiinum Weldings, The Minerals, Matels and Materials Society, (2006), 167.

6)S.Tomida and K.Nakata : Fe-Al Composite Layers on Aluminum Alloy Formed by Laser Surface Alloying with Iron Powder, Surface and Coatings Technology 174-175(2003), 559.

7)佐々木朋裕, 八高隆雄: アルミニウム箔を利用した 軟鋼のアルミナイズ処理, 鉄と鋼, 89, 12(2003), 1227.

8)有川秀一, 宗木政一, 大久保弘, 阿部富士雄, 八高隆 雄:炭素窒素無添加 Fe-12Ni-9Co-10W 系オーステナイ ト合金のアルミナイズ処理による Fe-Al 合金皮膜形成 過程, 日本金属学会誌, 73, 9(2009), 695.

9)W.Kai and R.T.Huang : The Corrosion Behavior of Fe-Al Alloys in H₂/H₂S/H₂O Atmospheres at 700-900°C, Oxidation of Metals, 48,1-2(1997), 59.

10)八高隆雄,小林重昭,佐々木朋裕: Fe-Al 系金属間化 合物の2元アブレシブ摩耗,鉄と鋼,89,11(2003),1178.

11)Y Yang, DR Yan, YC Dong, XG Chen, L Wang, Z.H. Chu, J.X. Zhang, J.N. He : Effect of metal oxide additives on the microstructure and properties of the $FeAl_2O_4$ matrix composite coatings prepared by plasma spraying, Surface and Coatings Technology, 235(2013), 417.

12)Y Yang, DR Yan, YC Dong, XG Chen, L Wang, Z.H. Chu, J.X. Zhang, J.N. He : Effects of Plasma-spraying Powers on Microstructure and Microhardness of In-Situ Nanostructured $FeAl_2O_4$ Composite Coatings, Journal of thermal spray technology, 22.6(2013), 1002.

13)P. Gupta, D. Kumar, O. Parkash and A. K. Jha Sintering : Sintering and Hardness Behavior of Fe-Al₂O₃ Metal Matrix Nanocomposites Prepared by Powder Metallurgy, Journal of Composites 2014 (2014), Article ID 145973.