

## 研究論文

## DLC 被覆による転動疲労寿命の延長

熊谷正夫\*, 高木眞一\*, 矢ヶ部文哉\*\*, 神保嘉雄\*\*, 長谷川祐史\*\*\*

\*神奈川県産業技術総合研究所(〒243-0435 神奈川県海老名市下今泉 705-1)

\*\*ジャトコ(株)(〒417-8585 静岡県富士市今泉 700-1)

\*\*\*(株)オンワード技研(〒929-0111 石川県能美市吉原町ワ-13)

## Improvement of Rolling Contact Fatigue by DLC Coating

Masao KUMAGAI\*, Shin-ichi TAKAGI\*, Fumiya YAKABE\*\*,  
Yoshio JINBO\*\* and Yushi HASEGAWA\*\*\*

\*Kanagawa Industrial Research Institute(705-1, Shimo-Imaizumi, Ebina-shi, Kanagawa 243-0435)

\*\*JATCO Ltd.(700-1, Imaizumi, Fuji-shi, Shizuoka 417-8585)

\*\*\*Onward Ceramic Coating Co., Ltd.(Wa-13, Yoshihara-cho, Nobu-shi, Ishikawa 929-0111)

We report the study of fatigue improvement for power transmission equipment in, for example, automobiles. We coated DLC(Diamond-Like Carbon) on rollers of a rolling contact fatigue tester and carried out roller pitting tests. The results showed that the DLC coating improves the life of the rollers by more than two orders of magnitude. We observed the metal structure under the DLC coating by optical microscopy, SEM(Scanning Electron Microscopy), and TEM(Transmission Electron Microscopy), and confirmed that a major cause of fatigue damage was cracks and pitting on a surface, caused by shearing force. We also found that metal nanocrystals were formed on the surface of the sample that showed a long life in the roller pitting tests. Probably that was caused by accumulation of plastic strain from repeated stress. A small friction coefficient by the DLC coating reduced shearing force, suppressed fatigue damage, and led to the formation of metal nanocrystals.

**Keywords:** Rolling Contact Fatigue, DLC Coating, Nano-Structure, Pitting

## 1. はじめに

自動車用トランスミッションをはじめ、歯車や転がり軸受など、転がり・滑り接触による動力伝達を行う機械部品では、ピッチング、スポーリングなどの転がり接触に特有な疲労損傷の発生が故障の主要要因となっている。それら部品の寿命延長のため、材料の高浄化、組成や金属組織の制御<sup>1),2)</sup>、浸炭、窒化などの熱処理による材料表面の高硬度化<sup>3)</sup>やショットピーニングによる圧縮残留応力の付与<sup>4)</sup>などがなされている。現在、自動車部品関連では燃費向上などを目的とした、軽量化やフリクションの低減が急務の課題であり、トランスミッション用ギヤをはじめとした動力伝達系も小型化、軽量化や低フリクション化が目指されている。部材の小型化は負荷の増大など使用環境の過酷化をもたらし、高負荷下の疲労特性の向上が急務の課題となっている。

一方、摺動部の摩耗や摩擦係数の低減などを目的にした種々の表面処理が行われている<sup>5),6)</sup>。とりわけ、炭素系皮膜(DLC)<sup>7)</sup>は高硬度、低摩擦係数や表面平滑性という特性からさまざまな摺動部品に使用され良好な結果が得られている<sup>8)</sup>。

自動車用トランスミッションギヤへの適応を目的に、油潤滑、高負荷下におけるDLC皮膜の有効性を検討した結果、疲労特性の向上に関して有効な知見を得たので報告する。ま

た、皮膜形成下での金属基材の組織変化についてはあまり検討されていない。本研究では、DLC膜形成下での金属基材表層部の金属組織の変化についても検討を加えた。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料作製

実験用供試材は、歯車用材料として使用されるSCr 420 H(Fe-0.2C, 1.0Cr, 0.25Mo)鋼を用いた。供試材は、ピッチング試験用ローラ(直径26mm)ならびに物性評価用平板試料(20mm×30mm×5mm厚)に加工し、浸炭焼入れ処理を行った。熱処理後、表面の浸炭異常層を機械加工により除去した。ローラ面の面粗度はトランスミッションなどに用いられる実用的な機械加工面(Ry:1.6, Ra:0.4μm)と同等とした。平板試料については、機械加工面とパフ研磨により鏡面仕上げにしたものも作製した。また、ローラ試験用の大ローラ(直径130mm)は調質したSUJ2(Fe-1.0C, 0.3Si, 1.5Cr)鋼を用い、ピッチング試験用ローラと同様の加工を施した。

試験用ローラ、評価用平板試料ならびにSi基板を基材として、プラズマCVD法によるDLC膜の形成を行った。プラズマCVD法の装置図(オンワード技研製:YH800)を図1に示す。導入ガスはC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、Arの混合ガスを用いた、基板

バイアスは $-2.5\text{ kV}$ 、基板温度は熱電対による雰囲気温度で $440\text{ K}$ 、サーマルペイントによる基材推定温度で $500\text{ K}$ であった。また、密着性向上のため $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ガスを用いて $50\text{ nm}$ の $\text{Si}$ 中間層を挿入した。膜厚は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ ならびに $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の2水準とした。参照試料を除いて小ローラにはDLC被覆を施した。大ローラはDLC被覆を施したもの、施さないものを作製し小ローラと組み合わせた。

## 2.2 膜特性の評価

評価用平板試料、 $\text{Si}$ 基板上に作製したDLC膜( $1\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚)を用いて膜特性の評価を行った。

DLC膜の組成・構造の評価は $\text{Si}$ 基板上のDLCを用いた。膜中の水素量は反跳粒子検出法(ERDA; National Electrostatics Corporation製, Pelletron 5SDH-2, CEA製RBS 400)で評価した。測定条件は $3\text{ MeV}$ の $\text{He}^{2+}$ を用い、基板面の垂直方向を基準として入射方向( $-80^\circ$ )、検出方向( $80^\circ$ )の空間配置で測った。膜の構造・形状は、走査電子顕微鏡(FE-SEM; FEI製Sirion)による表面、断面の観察、ラマン測定(日本分光製; NR-1800)による構造解析を行った。

機械的特性は、SCr 420 H鋼平板試料を用いて、押し込み式硬度計(Hysitron)による膜硬度と弾性率測定、ロックウェル圧痕試験による密着性評価、ボール・オン試験(CSM製, Tribometer)による摩擦摩耗特性と摩擦係数の測定を行った。押し込み式硬度計による硬度測定は、ベルコピッチ圧子(三角錐)を用いた。摩擦摩耗試験は、SUJ 2( $6\text{ mm}\phi$ )のボールを用いて、荷重 $10\text{ N}$ 、速度 $10.0\text{ cm/sec}$ の条件で行い、摩擦係数の測定と $300\text{ m}$ 摺動後の摩耗面のSEM観察を行った。

成膜時の基板温度の上昇による基板の変化を確認するために、断面の金属組織観察ならびにマイクロピッカース硬度計(アカシ製, MVK H 2)による断面硬度測定を行った。

## 2.3 疲労試験

疲労寿命はローラピッチング試験機(小松設備, RP-102)を用いて評価した。試験片形状および疲労試験法<sup>9),10)</sup>の概要を図2に示す。大ローラの接触面は $150\text{ R}$ の曲率がついており、負荷による基材の変形により面接触するようになってい

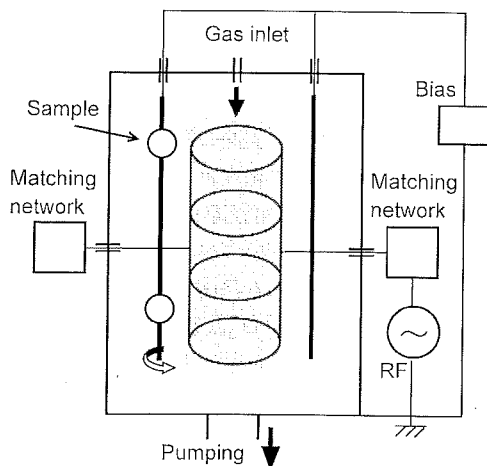


Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus for P-CVD chamber.

る。大小ローラを組み合わせることにより、小ローラにピッチングが発生するようにし、ピッチング発生時の積算回転数を寿命とした。ピッチングの発生は加速度センサーにより振動を検知し、自動的に停止するようになっている。負荷面圧は、自動車用トランスミッションギアを想定し $2.5\sim 3.5\text{ GPa}$ の範囲とした。面圧(ヘルツ圧力)は試験試料(非被覆試料)の弾性率から、弾性変形を考慮して計算した。DLC被覆試料については、非被覆試料と同一荷重で行った。

試験は自動車潤滑油中で行った。条件は回転数 $1,500\text{ rpm}$ 、滑り率(Sr)60%、油温 $90^\circ\text{C}$ 、油量 $2\text{ L/min}$ である。滑り率(Sr)は大ローラの周速( $V_L$ )、小ローラの周速( $V_S$ )から $\text{Sr} = (V_L - V_S) / V_S$ で定義した。潤滑油はATFを用いた。また、 $2 \times 10^{17}$  cycleで試験は打ち切った。

## 2.4 疲労試験試料の評価

疲労試験実施後、試験片表面の摩耗状態ならびに断面観察を行った。試験片表面は光学顕微鏡、レーザ顕微鏡ならびにSEMにより観察した。断面試料は小ローラ試験片を回転方向に平行に切断し、ナイトル(5%硝酸アルコール液)でエッチング後、光学顕微鏡観察ならびにSEM観察を行い、疲労損傷の状態、基材の金属組織学的評価を行った。さらに、マイクロピッカース硬度計により表面から $15\text{ }\mu\text{m}$ 、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $30\text{ }\mu\text{m}$ の箇所ならびに特異点の硬度測定を行った。

特徴的な試料に関しては透過型電子顕微鏡(TEM, トプコン社製 002 B)を用いて断面TEM観察、電子線回折(TED)を行った。TEM試料は収束イオンビーム加工機(FIB, FEI社製 FIB 2000)を用いて試料を薄片化し、ピック・アップ法によりサンプリングした。試料作製に当たって、表面層をイオンビームの損傷から保護するために、炭素蒸着ならびにPt蒸着を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 膜組成・構造ならびに基材の評価

SEMによる表面、断面観察の結果、膜表面は平滑であり、断面方向にも特徴的な構造は観察されなかった。水素量は膜厚方向にはほぼ均一に $20\text{ mol}\%$ 程度の水素濃度であった。ラマンスペクトルを図3に示す。ラマン測定の結果では $1560\text{ cm}^{-1}$ (Gバンド)、 $1350\text{ cm}^{-1}$ (Dバンド)近傍の二つのピークを有する典型的なDLC( $\alpha\text{-C:H}$ )のスペクトル<sup>7),11),12)</sup>が得られた。また、各ピークの比(D/G)は $0.60$ であった。

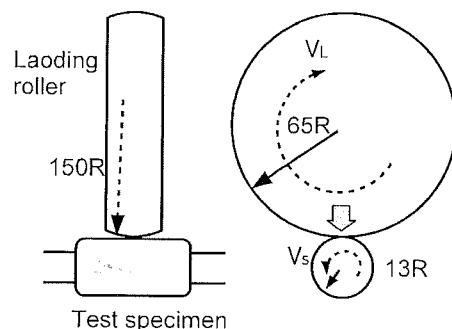


Fig. 2 Schematic illustration of testing specimen.

膜の硬度、弾性率は最大負荷荷重1.5mNで行い、硬度19.8GPa、弾性率200GPaの値が得られた、押し込み深さは42nmであり下地の影響は受けていないと考えられる。ロックウェル圧痕試験では剝離は観察されず、密着性は良好であった。摩擦摩耗試験の結果、摩擦係数は鏡面試料で初期なじみの領域をのぞいて0.1~0.15、機械加工面では0.18~0.22の値が得られた。また、摩耗痕のSEM観察の結果では摩耗面には凝着や剝離は観察されなかった。

成膜温度は440K~500Kであり、成膜前後の金属組織観察、ピッカー硬度測定の結果、組織ならびに硬度は変化しておらず、基材の特性は成膜により変化していないことが確認された。

### 3.2 疲労試験の結果

ローラピッチング試験の結果を図4に示す。縦軸は試験片に負荷したヘルツ面圧、横軸はピッチングが発生した回転数であり、試験寿命を示している。また、試験を $2 \times 10^7$  cycle

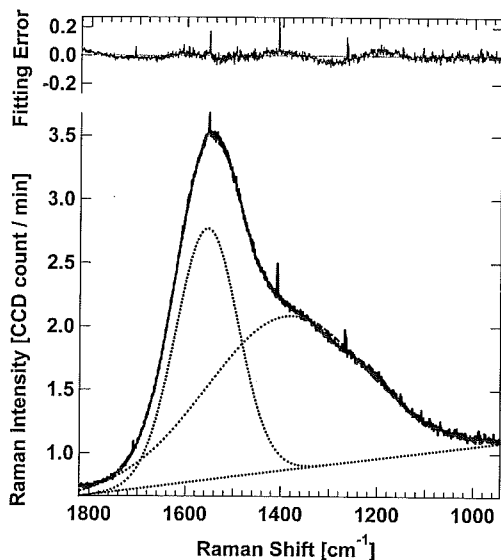


Fig. 3 Raman spectra of DLC film formed by P-CVD.

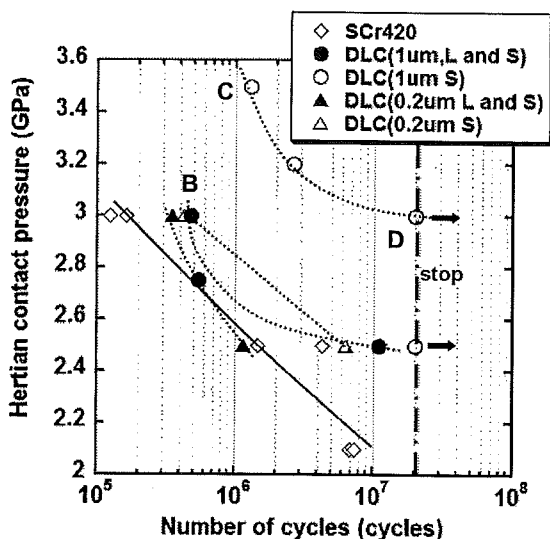


Fig. 4 Relationship between number of cycle and Hertian contact pressure.

で打ち切ったため、 $2 \times 10^7$  cycleの試料ではピッチングは発生しておらず、 $2 \times 10^7$  cycle以上の寿命となっている。

DLC膜を施した試料ではいずれも、施さない試料よりも良好な結果が得られている。大ローラの被覆の効果については、大ローラに被覆を施さず、小ローラのみ被覆を施したものが良好であった。膜厚の影響に関しては、膜厚が厚い方が良好な結果を示している。1 $\mu$ m膜厚の試料では通常の条件ではピッチングが発生しなかったため、荷重を増加することにより加速試験を行った。

ローラピッチング試験結果から、DLC被覆(小ローラのみ被覆:1 $\mu$ m膜厚)により最大2桁以上の寿命の延長が確認された。

### 3.3 疲労試験片の金属組織観察結果

光学顕微鏡、レーザ顕微鏡による表面観察ならびに断面観察の結果から、部分的に膜が残存しているものもあるが、ほとんどの試料では、ピッチングは膜が消失後発生していることがわかる。

ピッチングの発生は、亀裂、表面はく離などの疲労損傷を要因として急激に発生すると考えられること、ピッチング部は発生箇所が脱落あるいは脱落時の負荷により変形して評価不能あるいは損傷が激しいことなどにより、非ピッチング発生部の断面観察を行い、ピッチング発生部の要因に関して検討した。

断面観察の結果、ピッチングが生じた試料では、非発生部に表面から数100nm~数 $\mu$ mの領域に微細な亀裂、はく離などの疲労損傷ならびに塑性流動、微結晶化などの金属組織の変化が観察された。それらの変化は、いずれも表面から数10 $\mu$ mの範囲であり、ヘルツ面圧で計算される最大剪断応力部(約350 $\mu$ m)に対応する、試料内部での組織変化は観察されなかった。

試験試料の未摺動部(A)、短時間でピッチングが発生した試料(B:  $4.77 \times 10^6$  cycles, 膜厚1 $\mu$ m, 大ローラ被覆有, 3.0GPa), 比較的長時間でピッチングが発生した試料(C:  $1.287 \times 10^6$  cycles, 膜厚1 $\mu$ m, 大ローラ被覆無, 3.5GPa), ピッチングが発生しなかった試料(D:  $2 \times 10^7$  cycles, 膜厚1 $\mu$ m, 大ローラ被覆無, 3.0GPa)について、断面の光学顕微鏡写真を図5に、断面SEM観察の結果を図6に示す。試料(B)~(D)のピッチング試験との対応については図4中にも示した。また、表面から15 $\mu$ m, 20 $\mu$ m, 30 $\mu$ mの箇所のマイクロピッカー硬度を表1に、試料(B)の亀裂近傍の硬度測定の結果を図7に示す。

光学顕微鏡による観察結果から、試料(A)は図5(a)に示すように標準的なマルテンサイト組織になっている。試料(B)では、図5(b)に示すように数10 $\mu$ mの比較的大きい亀裂や、滑り方向に塑性流動により作られたと考えられる組織の流れが観察される。また、亀裂近傍の硬度も不均一となっており、不均一な領域から亀裂が生成していることが確認される。試料(C)では、図5(c)に示すように試料(B)との比較で塑性流動は小さくなっている。試料(D)では、図5(d)に示すように塑性流動層は存在せず、表面から10~20 $\mu$ mの範囲で微細組織が観察される。また、硬度は試料(C), 試料(D)で元の材料と比較して軟化している。

SEM による高倍率の観察では、試料(A), 試料(B)では図 6(a), (b)に示すように光学顕微鏡観察で確認されたと同様な金属組織が観察されている。試料(C)では、図 6(c)に示すように最表面層は組織の不明瞭な領域が混在してきている。また、不明瞭な領域と基材部との界面を中心に、表面と平行に微細なはく離が観察される。試料(D)では図 6(d)に示すように表層数  $\mu\text{m}$  の範囲にナイトルでエッチングされない層が観察されている。

### 3. 4 TEM 観察

試料(A), 試料(C), 試料(D)について断面 TEM 観察を行い、金属微細組織の微細構造の変化について観察した。

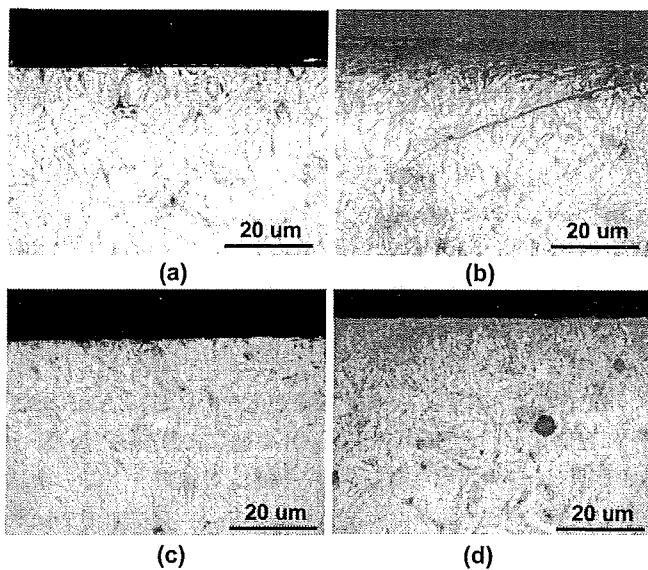


Fig. 5 Cross sectional optical micrographs of rolling contact surface after cycle test (a) non-contact, (b) film thickness  $1 \mu\text{m}$ , large roller coated, 3.0 GPa, (c) film thickness  $1 \mu\text{m}$ , large roller non-coated, 3.5 GPa, (d) film thickness  $1 \mu\text{m}$ , large roller non-coated, 3.0 GPa.

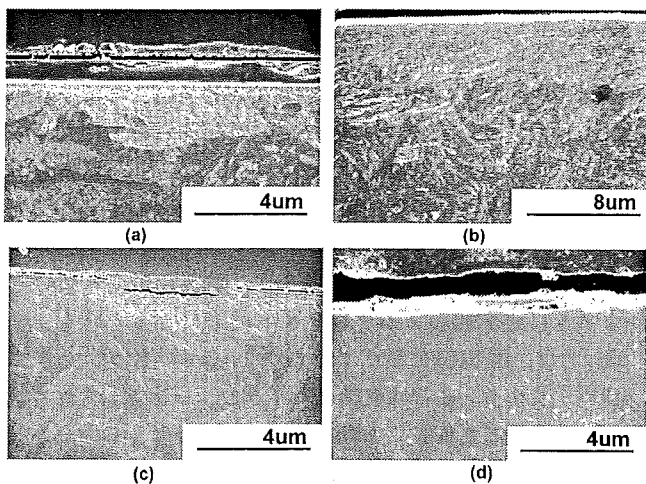


Fig. 6 Cross sectional SEM microstructures of rolling contact surface after cycle test (a) non-contact, (b) film thickness  $1 \mu\text{m}$ , large roller coated, 3.0 GPa, (c) film thickness  $1 \mu\text{m}$ , large roller non-coated, 3.5 GPa, (d) film thickness  $1 \mu\text{m}$ , large roller non-coated, 3.0 GPa.

試料(A)では光学顕微鏡, SEM 観察で見られるようなマルチサイト組織に対応した組織を示していた。試料(C), 試料(D)の明視野像, 暗視野像ならびに制限視野絞りをを用いた制限視野回折パターンを図 8, 9 に示す。制限視野回折パターンは図 8, 9(c)の暗視野像に示すように、 $200 \text{ nm}$  の領域で制限して、表面から内部にわたって観察した。

試料(D)では、光学顕微鏡, SEM 観察で確認されているように、塑性流動は観察されない。また、光学顕微鏡, SEM 観察で観察された微細組織やエッチングされない層に対応する領域は、リング状の電子線回折パターンが観察される。 $200 \text{ nm}$  の制限視野絞りでリング状のパターンが観察されることから、SEM 観察で見られたエッチングされない層にはナノ結晶が生成していると考えられる。一方、試料(C)では、試料(D)と異なり、塑性変形によって形成された流動組織が観察される。また、最表面層は、比較的微細な構造となっているが、内部は制限視野回折パターンも、スポット状になっている。暗視野による観察でも、数  $100 \text{ nm}$  程度の微結晶や数  $10 \text{ nm}$  程度の微細結晶も観察され、試料(C)はナノ結晶への移行過程と考えられる。

## 4. 考 察

### 4. 1 DLC 膜の膜厚依存性ならびに大ローラ被覆に関して

DLC 膜の実用化にあたっては内部応力に起因する密着性の悪さが大きな課題となっている。内部応力は膜厚の増加に伴い増大するため、膜厚の厚い試料では DLC 膜のはく離に関する検討が必要である。本実験では、大ローラの被覆の有無にかかわらず、ピッチング寿命が DLC の膜厚に依存し、膜厚の厚い試料ほど長寿命であった。本報告で用いた DLC

Table 1 Micro-Vickers hardness (Hv) distribution from surface.

Depth ( $\mu\text{m}$ )	15	20	30
SampleA	701	710	710
SampleB	695	695	692
SampleC	628	657	660
SampleD	638	668	658

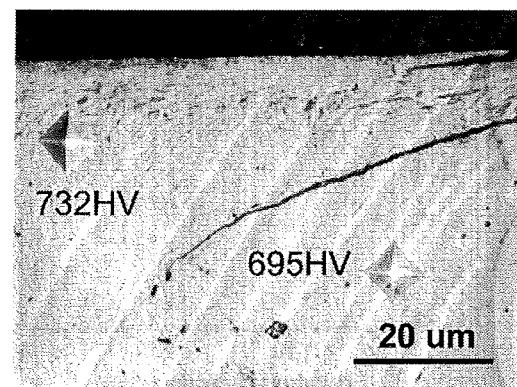


Fig. 7 Cross sectional optical micrographs of crack and micro-Vickers hardness (Hv).

は 20 GPa 程度の比較的低硬度のもので、密着性も良好であり、本条件では、DLC 膜ははく離ではなく摩耗が膜寿命の主要要因と考えられる。大小ローラ共に DLC 被覆を施した試料の寿命が、小ローラのみ DLC 被覆を施した試料より短いことは、同種材料のため相互作用が大きくなり、凝着などの摩擦係数の増大が想定されるが、装置条件などの制約のため確認されておらず今後の課題である。

#### 4.2 ピッチングの発生要因

ピッチング発生の要因として、接触面の摺動による摩耗、結晶粒の脱落や引張応力による、微細亀裂の発生と蓄積など表面の損傷<sup>2)-4),13)</sup>を起因として発生するという表面起因や、ヘルツの最大応力の深さ(数 100  $\mu\text{m}$  程度)の剪断歪みの集中による内部亀裂の発生<sup>14)</sup>による内部起因などが提案されている。光学顕微鏡観察、SEM 観察の結果から、本実験条件の範囲では、内部組織の変化や内部亀裂などは観察されず、表面層に亀裂やはく離が観察されていることから、いずれも表面起因のものと考えられる。

ピッチングが発生した試料では、微細亀裂や表面はく離などの表面損傷が観察されている。表面損傷の形態は、ピッチ

ング寿命に対応して変化しており、短寿命の試料(B)では、図 7 に示すように塑性流動にともなう硬度の不均一領域から亀裂が発生し、比較的長寿命な試料(C)では、SEM や TEM で観察された、微細組織と基材部との界面からはく離が発生している。以上のことから、ローラの滑りに起因する剪断力が塑性流動や硬度の不均一な層や微細組織を生成し、引張応力により亀裂やはく離を発生させ、ピッチングにいたると考えられる。

ピッチングの発生していない試料(D)表面には、ナノ結晶層が生成しており表面のナノ結晶化が疲労寿命の延長に寄与していると考えられる。

#### 4.3 ナノ結晶化の機構

鉄鋼材料の高強度化を目的に、超強加工により、結晶粒径が 100 nm 未満のナノ結晶組織を生成する試みが活発になされている<sup>15)</sup>。ボール・ミルを用いたナノ結晶組織形成では、塑性変形による塑性歪みが臨界値を超えると動的連続再結晶(DCR: Dynamic Continuous Recrystallization)によって転位セル組織からナノ結晶組織が生成するという報告<sup>15)</sup>がされている。また、転動接触下での、金属組織の微細化やナ

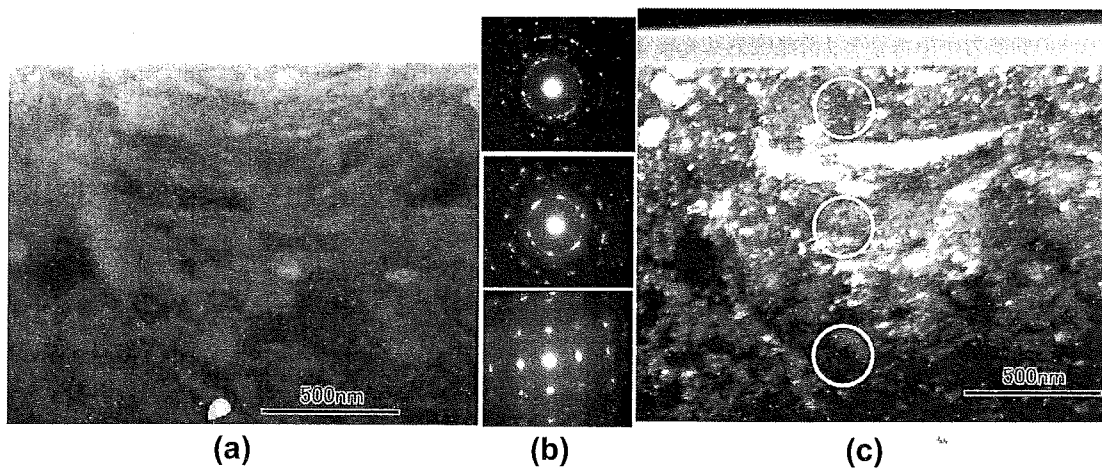


Fig. 8 Cross sectional TEM image and SAD patterns for sample C (film thickness 1  $\mu\text{m}$ , large roller non-coated, 3.5 GPa); (a) bright-field image, (b) SAD patterns, (c) dark-field image.

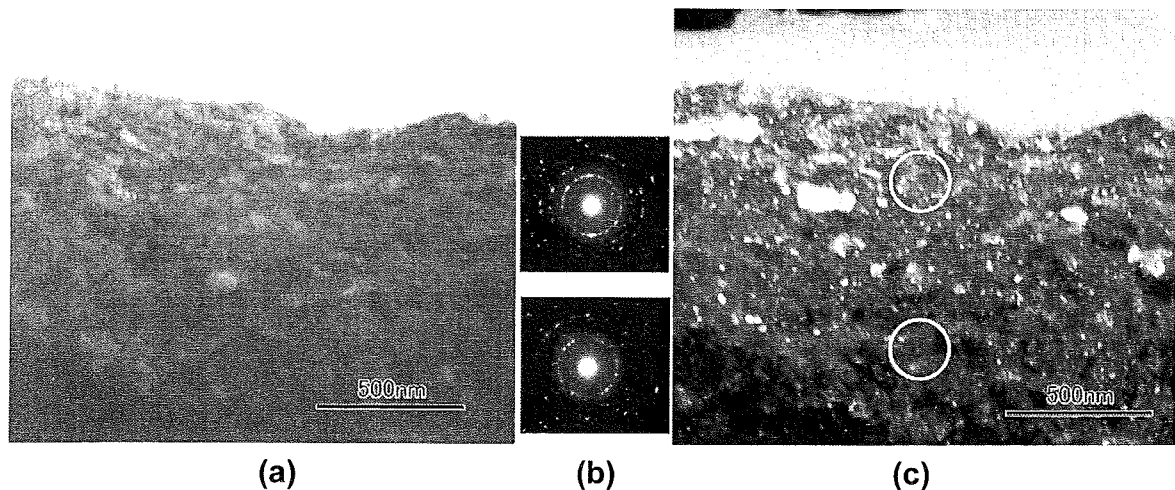


Fig. 9 Cross sectional TEM image and SAD patterns for sample D (film thickness 1  $\mu\text{m}$ , large roller non-coated, 3.0 GPa); (a) bright-field image, (b) SAD patterns, (c) dark-field image.

ノ結晶化<sup>16),17)</sup>も報告されている。本報告の実験系でも、小ローラ表面は転動により、負荷にともなう垂直方向の繰り返し応力と摺動にともなう回転方向の剪断力が存在する。SEM観察, TEM観察の結果でも、塑性流動や結晶の微細化なども観察されており、同様の機構によりナノ結晶組織が生成したと考えられる。

#### 4. 4 DLC被覆の効果

DLC被覆による、ピッチング寿命の延長の効果としては、DLCの低摩擦係数による回転方向の剪断力の低減や高硬度膜による耐変形が考えられる。SCM 420を基板として用いた、DLC膜のロックウェル圧痕試験の観察結果では、基材の変形と変形にともなうDLC膜の亀裂の発生が観察され、耐変形性は大きな寄与はしていないと考えられる。

表面摩耗の状態などから、本条件での潤滑条件は境界潤滑あるいは固体潤滑となっていると考えられる。摩擦摩耗試験の結果でも、機械加工面においてSUJ2との組み合わせで0.2程度の低摩擦係数を示しており、SEM観察でも凝着などは観察されていない。したがって、DLCの低摩擦係数による回転方向の剪断力の低減がピッチング寿命延長の主要な要因と考えられる。

DLC膜が厚くて負荷の小さい場合、DLCの低い摩擦係数のため回転方向の剪断力が小さくなり、亀裂やはく離などの表面損傷を起こすことなく、軸方向の変形による加工歪みの蓄積によるナノ結晶組織が生成する。ナノ結晶組織は、転動条件での微細亀裂や結晶粒の脱落などの表面疲労に関しては耐性が高いと考えられるため寿命延長がなされる。

DLC膜が薄い場合、ナノ結晶組織形成以前にDLC膜が摩耗し、剪断力による表面損傷により疲労破壊にいたると考えられる。また、同様に負荷荷重が大きい場合、DLC膜の摩耗の促進や剪断力の増大により、ナノ結晶の生成以前にDLC膜が摩耗し、疲労破壊が起きると考えられる。本報告での実験条件においては、非被覆状態の疲労破壊から、DLC膜によるナノ結晶組織生成までの、基材の金属組織学的な組織変化と、DLC膜形成による寿命延長が競合して、種々の破壊の形態が現れていると考えられる。

#### 5. 結 論

ギヤなどの高負荷摺動部品の耐疲労(耐ピッチング)特性の

向上を目的に、DLC皮膜形成を行ったところ、以下の結論を得ることができた。

- (1) DLC皮膜形成により、100倍以上の疲労寿命延長の効果を得ることができた。
- (2) DLCの低摩擦による剪断力の低減が疲労寿命延長の要因と考えられる。
- (3) 長寿命試料表面はナノ結晶化しており、金属組織の変化が疲労寿命の延長に寄与していると考えられる。
- (4) ナノ結晶化の要因としては、繰り返し高負荷による加工歪みの蓄積によるものと考えられる。
- (5) 表面被覆によるトライボロジ的な応用では、皮膜特性だけでなく基材の金属組織学的検討が必要である。

(Received October 5, 2005; Accepted March 7, 2006)

#### 文 献

- 1) 上田正治, 内野耕一, 瀬沼武秀; 鉄と鋼, 90, 1023 (2004)
- 2) 蟹澤秀雄, 佐藤 洋; 熱処理, 37, 287 (1997)
- 3) 木村利光, 田中秀明, 中村貞行; 電気製鋼, 69, 7 (1998)
- 4) 石上英征, 松井勝幸, 安藤 柱; いすゞ技報, 106, 29
- 5) S. Stewart and R. Ahmed; *Wear*, 253, 1132 (2002)
- 6) A. Bloyce and T. Michler; *Heat Treatment of Metals*, 33 (2002)
- 7) 高井 治; *New Diamond*, 16, 20
- 8) A. Matthews and S. S. Eskildsen; *Diamond and Related Materials*, 3, 902 (1994)
- 9) 鈴木智宏, 小川一義, 堀田昇次; 豊田中央研究所 R&D レビュー, 34, 25 (1999)
- 10) 牧野泰三, 堀本雅之, 松本 育; 材料, 52, 1325 (2003)
- 11) Hsiao-chu Tsai and D. B. Bogy; *J. Vac. Sci. Technol.*, A 5, 3287 (1987)
- 12) M. A. Tamor and W. C. Vassell; *J. Appl. Phys.*, 76, 3823 (1994)
- 13) 上田正治, 内野耕一, 瀬沼武秀; 鉄と鋼, 90, 1023 (2004)
- 14) 越智達郎, 大木光一, 蟹澤秀雄, 草野祥昌; 新日鐵技報, 370, 20 (1999)
- 15) Y. Xu, Z. G. Liu, M. Umemoto and K. Tsuchida; *Metallurgical and Materials Transactions A*; 33 A, 2195 (2002)
- 16) 原田 久, 小熊規泰, 山本厚之, 椿野晴繁; 鉄と鋼, 89, 789 (2003)
- 17) 上田正治, 内野耕一, 瀬沼武秀; 鉄と鋼, 87, 190 (2001)