

# 表面塑性加工を利用した 工具鋼の高速光輝プラズマ窒化法の開発

大同大学 工学部 機械工学科  
准教授 宮本 潤示

(2020年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2020033-C2)

キーワード：工具鋼，プラズマ窒化，ローラバニシング加工，窒化層

## 1. 緒言

金型や機械部品などに対して、耐摩耗性や疲労強度の向上を目的として窒化処理が広く行われている<sup>1)~4)</sup>。窒化処理には、ガス（軟）窒化処理、塩浴軟窒化処理などがあるが、近年環境への影響や非鉄系金属への処理ニーズから、プラズマ窒化処理が広く用いられている<sup>5)~6)</sup>。プラズマ窒化処理法は近年アクティブスクリーンプラズマ窒化処理法や大気圧プラズマ窒化処理法など新しいプラズマ窒化処理法が開発されている<sup>7)~10)</sup>。これらプラズマ窒化処理の処理速度は比較的遅く、要求される機械的特性を満たす窒化深さを得るために長時間を必要とする<sup>11)</sup>。窒化処理された際には、窒素が金属中に固溶した拡散層と最表面には $\text{Fe}_3\text{N}$ や $\text{Fe}_4\text{N}$ などの窒素の化合物による化合物層が形成する。そのうち、化合物層は硬く、耐食性も高いが脆く、表面粗さを悪化させる特徴を備えている<sup>12)~13)</sup>。表面粗さの悪化は、化合物層の窒化物結晶が成長すると条件にもよるが表面から数 $\mu\text{m}$ 程度突出するためである。特にポーラス層ではその性質から表面での凹凸が大きく、表面粗さが増大する。そのため、処理物の表面性状を維持するために脆く表面粗さが悪化しない化合物層を形成しない方法が求められ、化合物層の形成を制御する光輝窒化処理法が行われている<sup>14)~16)</sup>。しかし、この方法はプラズマ中の窒素イオンの被処理物への入射を抑制したり、活性窒素種の量を制御したりするため、さらに長時間を必要とする<sup>17)</sup>。このため、表面性状を維持するとともに窒化処理速度が速い処理方法が求められている。

プラズマ窒化処理の処理速度は大きく分けて、プラズマ密度や処理温度などのプラズマ処理環境と、構成元素、結晶構造、結晶粒径、格子欠陥密度などの処理物の環境の2つに依存する<sup>18)~20)</sup>。中でも格子間拡散に比べ、転位拡散や粒界拡散などの短回路拡散は、拡散に必要な活性化エネルギーが低く、拡散係数が高い。すなわち窒素の金属中の拡散を促進させ、窒化処理時間を短縮させる一つの重要な要素となる<sup>21)~25)</sup>。この点に関して様々な報告がなされているが、例えばShenら<sup>19)</sup>、菊池ら<sup>22)</sup>やJayalakshmiら<sup>26)</sup>は窒化処理の前処理としてピーニングや微粒子ピーニングを行うことで窒素の金属中への拡散速度が上昇することを報告している。また、同様な目的でFerkelら<sup>21)</sup>、Balusamyら<sup>23)</sup>やTongら<sup>24)</sup>は前処理として強加工を用いて窒化処理速度の向上を図った報告がなされている。さらに

は、孟らは高圧下ねじり加工したフェライト合金に対して前加工が組織や窒素濃度分布に及ぼす影響を報告している<sup>27)</sup>。これらの報告では主に窒素の拡散促進の観点から前処理を行っている。すなわち、表面に大きな力を加えるため表面粗さが増加し、光輝性を維持することはできない。これは表面性状が重要とされる部品に対する処理において、表面性状を維持するとともに、処理速度を向上させるという要求を満たさない。したがって、窒化処理の前処理を施す際において結晶粒を制御しつつ、表面性状を考慮しなければならない。

表面を塑性加工する方法の1つにローラバニシング加工がある。この処理法は切削加工を行った表面にローラを押し当てることで、切削時に生成された凹凸を加工により除去し、表面粗さを減少させる処理法である<sup>28)~29)</sup>。この処理法では、表面粗さを向上させるだけでなく、表面を塑性変形させ圧縮残留応力を付与するとともに表面硬さを向上させることができる加工法である<sup>28)~29)</sup>。よって、この方法をプラズマ窒化処理法の前処理として行うことで、表面粗さが小さく、かつプラズマ窒化処理の処理時間が減少することが期待される。

本研究では、処理前の表面性状を維持するとともに窒化処理時間の短い処理法を開発するため、電子ビーム励起プラズマ(Electron Beam Excited Plasma; 以下EBEP)中で、前処理としてローラバニシング加工を施した試料に光輝窒化処理を行い、ローラバニシング加工が窒化層の形成に与える影響を明らかにした。

## 2. 実験装置、実験条件および評価方法

### 2.1 本研究で用いた試料

本研究では、熱間金型用合金工具鋼であるSKD61を用いた。Cr, Mo, V, Wなどの合金元素は一般的に窒化物を形成する元素であり、表面の硬さを増加させる<sup>30)</sup>。しかし、同時に窒素の金属中への拡散にも影響をおよぼし、拡散層深さを減少させる傾向が見られる<sup>30)</sup>。本研究で用いたSKD61はCr, Moなどの合金元素が多く含まれていることから、表面の硬さは増加しやすいが、拡散層の成長が律速されている可能性がある。試料の寸法および形状は直径20mm、厚さ10mmのディスク型とした。焼なまし材を使用し、ローラバニシング加工及び窒化処理前の硬さは250HV0.01であった。

## 2・2 切削加工, ローラバニシング加工の実験方法および条件

本研究では, ローラバニシング加工が窒化層の形成に与える影響を評価するため, 試料の半面は切削加工面, 残り半面はローラバニシング加工面として窒化処理の前処理として加工を行った. 切削加工は, 汎用立フライス盤 (日立精工株式会社, 2MW-V) を用いて, 切削速度 24 m/min, 送り速度 30 mm/min とし, 切込量 0.2 mm で試料の表面全面に行った. その後, バニシングツール (株式会社スギノマシン, スパロール SFP20-S20) を用いて加工速度 60 m/min, 送り速度 30 mm/min とし, 押込深さを 0.04 mm, 0.08 mm と変化させ, ローラバニシング加工を試料の半面に行った. 加工後は, 水置換専用油で洗浄, さらにアセトン中にて 10 分間超音波洗浄機で脱脂洗浄を行った. バニシング加工後の試料表面の硬さは, いずれの条件においても 500HV0.01 程度となっていた.

各条件で加工または窒化処理を行った試料の試料コードを Table 1 に示す. 試料コード「C」は切削加工のみの条件, 試料コード「CN」は切削加工面に窒化処理を行った条件, 試料コード「B 0.04」は切削加工を行った面に押込み深さ 0.04mm でローラバニシング加工を行った条件, 試料コード「BN 0.04」は切削加工を行った後, 押込み深さ 0.04mm でローラバニシング加工を行った面に窒化処理を行った条件, 試料コード「BN 0.08」は切削加工を行った後, 押込み深さ 0.08mm でローラバニシング加工を行った面に窒化処理を行った条件とした.

Table 1 Samples code.

Sample code	Treatment
C	Cutting
CN	Cutting + Nitriding
B 0.04	Roller burnishing (Depth: 0.04mm)
BN 0.04	Roller burnishing (Depth: 0.04mm) + Nitriding
BN 0.08	Roller burnishing (Depth: 0.08mm) + Nitriding

## 2・3 プラズマ窒化処理の実験方法および条件

本研究でプラズマ窒化処理に用いた EBEP 装置を Fig. 1 に示す. この装置は, 電子ビームガンと処理室であるチャンバーから構成される. 特徴として主に以下の二つを備えている. 1つ目として電子ビームの電流値  $I_a$  を放電電流  $I_d$  により, 電子ビームの電圧値  $V_a$  を電子ビームの電流値  $I_a$  に依存することなく加速電圧  $V_d$  により制御可能であることが挙げられる. すなわち, 電子ビーム中の電子の量とエネルギーが個別に制御可能であり, このことから窒素分子の解離度が非常に高く高密度なプラズマを生成することが可能である. 2つ目として試料が陰極として用いられておらず, プラズマ生成機構から独立していることが挙げら

れる. よって, 試料に独立してバイアス電圧  $V_b$  を印加することが可能となる. これによって, 試料表面に入射する窒素種や電子の制御が可能となる.

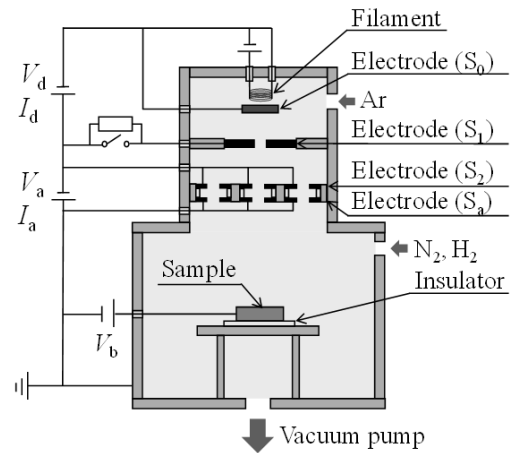


Fig.1 Schematic of the Experimental apparatus.

Ar ガスを  $8.45 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ,  $\text{N}_2$  ガスを  $8.45 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ,  $\text{H}_2$  ガスを  $3.38 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  導入し, 窒化処理時の処理圧力は 0.6 Pa の一定となるようゲートバルブで調整した. 加速電圧  $V_a$  を 120 V, ビーム電流  $I_a$  を 3.3 A とし, 試料に印加するバイアス電圧を +10 V とした. 通常, プラズマ窒化処理では陰極となる試料は数百 V の負の電位であるが, 本研究ではプラズマ中の電子による試料表面のジュール加熱を目的として正のバイアス電圧を印加した. 窒化処理時の処理温度は, 熱電対を用いて試料の側面から温度を測定し, 試料温度を 480 °C の一定とした. 電極  $S_a$  から試料表面までの距離を 205 mm, 処理時間を 6 h として窒化処理を行った.

## 2・4 評価方法

窒化処理後の切削加工面, ローラバニシング加工面の表面粗さ, 表面硬さ, 断面硬さ, 窒化層および加工変質層の深さ, 断面窒素濃度分布, 断面の結晶方位の評価を行った. 表面粗さは触診式表面粗さ測定機 (株式会社東京精密, SURFCOM NEX-001) を用いて, 測定速度 0.06mm/s, 測定長さ 1.25mm, カットオフ種別をガウシアン, カットオフ値 0.25mm とした. 表面および断面硬さはマイクロピッカース硬さ試験機 (株式会社ミットヨ, HM-102) を用い, 試験荷重 0.01kgf, 保持時間 10s で測定を行った. 測定回数は表面および断面共に 5 回とし, その平均値を硬さとした. 窒化層および加工変質層の深さを, 硝酸 3% のナイトール液に 15s 浸漬し, デジタルマイクロスコープ (株式会社ハイロックス, RH-2000) により観察および測定した. 倍率を変えながら最大視野は  $200\mu\text{m} \times 320\mu\text{m}$  とし, 観察箇所は 12 か所程度で観察を行った. 窒素濃度分布は電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer, 以下 EPMA) (日本電子株式会社, JXA-8230) を用いて, 加速電圧を 10kV, 照射電流を  $1 \times 10^{-7} \text{ A}$  で行い, 線分析で

は計測時間を 2000msec, 分析サイズを 1 $\mu$ m, 分析ピクセル数を 200 で測定を行った。測定は各条件で 3 回ずつ行った。結晶方位の測定は電子線後方散乱回折装置 (Electron Backscatter Diffraction, 以下 EBSD) (日本電子株式会社, JSM-7800F) を用いて行った。加速電圧を 20kV, ステップサイズを 0.04 $\mu$ m とし, 分析領域は最表面から深さ方向に 20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ m とした。

### 3. 実験結果および考察

各実験条件における試料表面の表面粗さを Fig. 2 に示す。切削後の C 試料表面では算術平均粗さ  $R_a$  は 370nm, 最大高さ粗さ  $R_z$  は 1943nm であった。しかし切削後, 押し込み深さ 0.04mm でローラバニシングを行った B 0.04 試料では算術平均粗さ  $R_a$  は 17nm, 最大高さ粗さ  $R_z$  は 147nm と大きく表面粗さが低減しており, その表面は鏡面状態であった。これはローラバニシング加工により切削面の凹凸が除去されたためである。一方, ローラバニシング加工面にプラズマ窒化を行った BN 0.04 試料の表面粗さでは算術平均粗さ  $R_a$  は 68nm, 最大高さ粗さ  $R_z$  は 492nm とプラズマ窒化処理前のローラバニシング加工面と比べて表面粗さはわずかに増大したが, その試料表面は鏡面状態を維持していた。化合物層, 特にポーラス層が形成することにより表面粗さが増加する<sup>31)-32)</sup>。したがって, これは試料表面に粗い化合物層 ( $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N) ではなく, 薄く緻密な化合物層 ( $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N) が形成されたため, または化合物層は形成されておらず拡散層のみであったことに起因すると考えられる。なお, 本研究でのプラズマ窒化処理中の試料の電位はプラズマ電位より高く, 理論的にスパッタリングが発生しないため, スパッタリングによる表面粗さの影響はない。同様に押し込み量 0.08mm でローラバニシング加工を行った表面にプラズマ窒化処理を行った BN 0.08 試料では BN 0.04 試料と表面粗さに大きな差異は見られなかった。このことから, 本実験条件におけるローラバニシング加工後にを行った窒化処理が表面粗さに与える影響はほとんどないと考えられる。

各試料における EBSD 分析の結果を Fig.3 に示す。なお (a) は未処理の試料, (b) は押し込み量 0.04mm でローラ

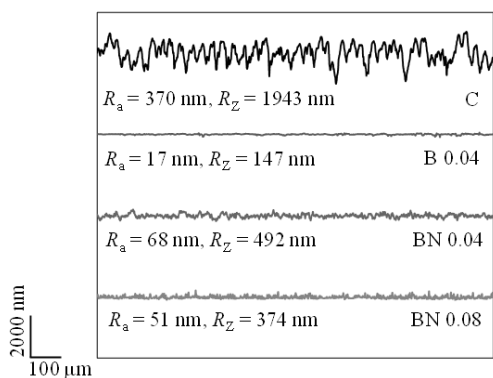


Fig.2 Surface roughness.

バニシング加工を行った BN 0.04 試料の IPF マップである。未処理の試料では, 最表面から 5 $\mu$ m 程度は, 母材内部に比べて結晶粒が微細化していた。これは, 切削加工を行ったことによる加工変質層によるものと考えられる。内部の結晶粒は最表面に比べて大きく, 粒径が 10 $\mu$ m 以上のものも見られた。未処理の試料に対して, 押し込み量 0.04mm でローラバニシング加工を行った BN 0.04 試料では測定を行った全域に渡って結晶粒が微細化しており, 粒径が 1 $\mu$ m 以下のものも多く見られた。

各条件における窒化処理後の断面硬さ分布を Fig. 4 に示す。すべての条件において表面硬さでは大きな差異は見られず, 1100~1200HV0.01 程度であった。しかし, 断面硬さ分布において, 切削面に窒化処理を行った CN 試料では表面から 50 $\mu$ m 程度で急激に硬さが減少し, 硬化層深さは 80 $\mu$ m 程度であったのに対し, バニシング加工面に窒化処理を行った 2 条件の BN 試料では, CN 試料と同じ窒化処理条件であるにもかかわらず硬化層深さが増加する傾向が見られた。押し込み深さ 0.04mm でバニシング加工を行った BN 0.04 試料では, 表面から 70 $\mu$ m 程度まで 1100HV0.01 以上と高い硬さを保ち, その後急激に硬さが減少する傾向が見られ, 硬化層深さは 85 $\mu$ m 程度であった。同様に BN 0.08 試料では表面から 80 $\mu$ m 程度まではその他 2 条件より硬さが低い結果が見られた。これは CN 試料および BN 0.04 試料に比べて格子欠陥密度が高く, 窒素の拡散が促進されたためと考えられる。固溶する窒素量が増加すること

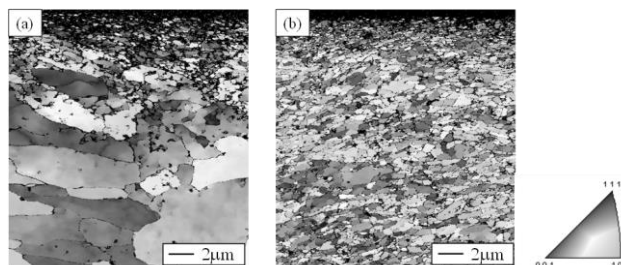


Fig.3 Results of EBSD analysis of the surface layer in the cross section of the samples: (a) IPF-map of untreated sample; (b) IPF-map of BN 0.04 sample.

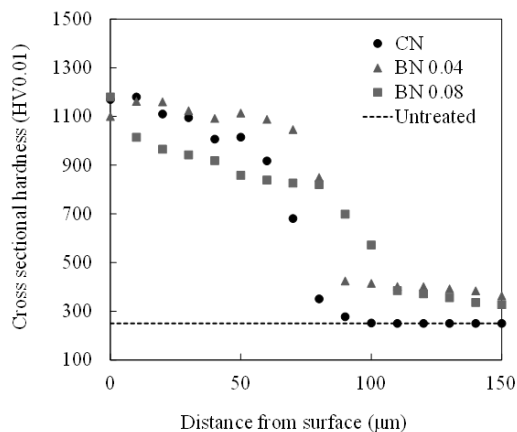


Fig.4 Cross-sectional hardness of nitrided samples.

で一般的に硬さは増加するが、BN 0.08 試料では表面から 80 $\mu\text{m}$  までその他 2 条件に比べて硬さが減少していた。このことから各処理条件における組織や析出物による影響が示唆される。表面から 80 $\mu\text{m}$  より深い領域については比較的緩やかに硬さが減少する傾向が見られ、硬化層深さは 100 $\mu\text{m}$  程度であった。このことから、前処理としてのローラバニシング加工によって窒化処理による硬化層深さが増加することが明らかとなった。その増加量はローラバニシング加工条件に依存する。これは、ローラバニシング加工によるプラズマ窒化処理時の窒素の試料内拡散係数の増加に起因すると推測され、これに伴い断面における窒素濃度が増加したことにより断面硬さが増加したと考えられる。ローラバニシング加工を行った BN 0.04 および BN 0.08 試料においては、表面から 100 $\mu\text{m}$  より深い領域において未処理より硬さが増加しており、約 330HV0.01 であった。これはローラバニシング加工に伴う加工変質層がもたらす、加工硬化によるものと考えられる。

各処理条件で窒化処理を行った試料の EPMA 分析の結果を Fig. 5 に示す。切削面に窒化処理を行った CN 試料では最表面に高い窒素濃度が検出された。しかし、表面から数 $\mu\text{m}$  で窒素濃度が急激に減少する傾向が見られた。これは最表面に形成された化合物層によるものであると考えられる。その後表面から 50 $\mu\text{m}$  程度まで窒素濃度が保たれ、緩やかに減少し、表面から 75 $\mu\text{m}$  程度で母材と同等となった。これに対してバニシング加工面に窒化処理を行った BN 0.04 および BN 0.08 試料は同じ窒化処理条件にも関わらず、CN 試料に比べて表面から深い領域まで窒素濃度の増加が見られた。BN 0.04 試料では表面から約 90 $\mu\text{m}$  程度、BN 0.08 試料では表面から約 100  $\mu\text{m}$  程度まで窒素濃度が増加していた。また、BN 0.04 試料では最表面のみに高い窒素濃度が検出されたが、BN 0.08 試料では最表面のみに高い窒素濃度は見られなかった。これは、BN 0.04 試料では CN 試料と同様に最表面に化合物層が形成し、BN 0.08 試料では化合物層は形成せず、拡散層のみが形成したことにより起因すると考えられる。

各条件で窒化処理した試料の XRD パターンを Fig.6 に

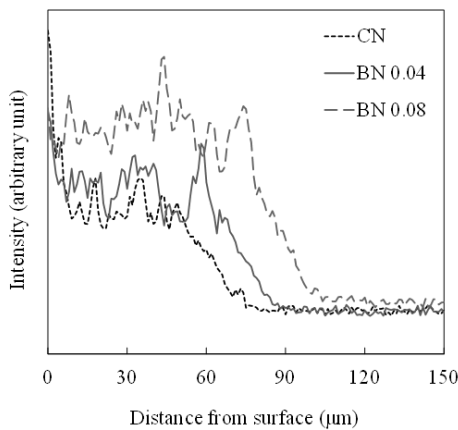


Fig.5 Nitrogen concentrations of nitrated sample.

示す。未処理の試料では、 $\alpha\text{-Fe}$  のみのピークが検出された。これに対して、切削面に窒化処理を行った CN 試料および、押込み量 0.04mm でバニシング加工を行った面に窒化処理を行った BN 0.04 試料では、 $\alpha\text{-Fe}$  のピークに加えて $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  のピークが検出された。このことからこの 2 条件については最表面に化合物層が形成したと考えられる。よって、CN 試料および BN 0.04 試料の EPMA 分析で見られた最表面の高い窒素濃度は化合物層によるものに起因する。 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  のピーク強度は CN 試料に比べて BN 0.04 試料では減少していた。この 2 条件とは異なり、押込み量 0.08mm でバニシング加工を行った面に窒化処理を行った BN 0.08 試料では、未処理の試料と同様に $\alpha\text{-Fe}$  のみのピークが検出され、 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  などの窒素化合物のピークは検出されなかった。化合物層の形成は窒素濃度に依存し、これにより $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{}_3\text{N}$ 、場合によっては CrN などが最表面に析出することで形成される。すなわち、窒素濃度が高いことで化合物層が形成されることとなる。本研究では、すべての試料に対して同条件で窒化処理を行っており、このことから試料表面に入射する活性化した窒素粒子の総量が各条件で同程度であると仮定することが可能である。しかし、CN 試料および BN 0.04 試料では化合物層が形成し、BN 0.08 試料では窒素濃度が BN 0.04 試料に比べて高いにも関わらず、化合物層が形成されず拡散層のみが形成されていた。本研究で用いた X 線回折条件において検出できない微細な窒化物が形成した可能性も示唆される。CN 試料に比べて BN 0.04 試料の $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  のピーク強度が低下して検出されたことも同様に考察することが可能であると考えられる。

#### 4. 結言

本研究では EBEP 中で、前処理としてローラバニシング加工を施した試料に光輝窒化処理を行い、ローラバニシング加工が窒化層の形成に与える影響を明らかにした。以下に結言を示す。

- 1) ローラバニシング加工を行った試料面は表面粗さが減少し、鏡面となった。ローラバニシング加工後にプ

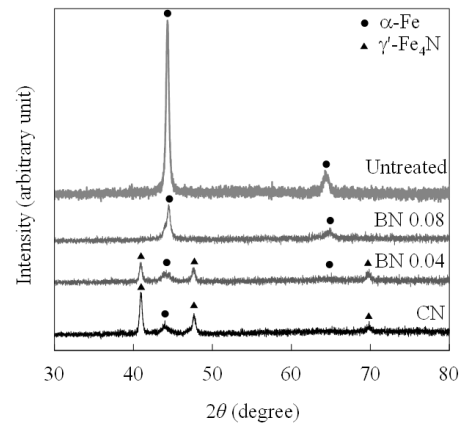


Fig.6 XRD patterns of nitrated sample.

ラズマ窒化処理を行った試料面の表面粗さはわずかに増大が見られたが、切削面と比べて著しく低かった。

- 2) ローラバニシング加工を行った試料面の結晶粒径は加工前と比べて著しく微細化された。
- 3) ローラバニシング加工を行った試料面の硬化層および窒化層の深さは加工を行っていない面と比べて増加することが明らかとなった。
- 4) ローラバニシング加工を行った試料面の窒素濃度は、加工を行っていない面と比べて高く、より深い領域まで窒素濃度が増加する傾向が見られた。
- 5) バニシング加工の押込み深さに依存して、最表面に形成する化合物層の形成が抑制されることが明らかとなった。

以上の事より、ローラバニシング加工を前処理として併用することで低い表面粗さおよび窒化処理速度の速さを兼ね備えた処理技術として期待できる。

### 謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団の研究助成金により実施したものであり、ここに謝意を表します。

本研究における EBSD 測定について大同分析リサーチ(株) 井野宗充様、山口美香様にご協力を頂きました。心より御礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) Cecilie V. Funch, Thomas L. Christiansen and Marcel A.J. Somers: Surf. Coat. Technol. **432** (2022) 128055
- 2) Jiqiang Wu, Changjun Mao, Kunxia Wei and Jing Hu: J. Mater. Res. Technol. **18** (2022) 3819-3825
- 3) Y. Z. Shen, K. H. Oh and D. N. Lee: Scripta Materialia **53** (2005) 1345-1349
- 4) 吉田 昌史, 岡村 貴, 山崎 誠志, 市來 龍大, 内海 能重: 熱処理 **60** (2020) 89-94
- 5) 鮎谷 清司: 表面技術, **54** (2003) 174-178
- 6) Matjaž Godec, Francisco Ruiz-Zepeda, Bojan Podgornik, Črtomir Donik, Aleksandra Kocijan, Danijela A. Skobir Balantič: Surf. Coat. Technol. **433** (2022) 128089
- 7) T. Bell and C. X. Li: Inter. Heat Treat. Surf. Eng. **1** (2007) 34-38
- 8) Akio Nishimoto, Rei Amano and Takazumi Tamiya: Appl. Surf. Sci. Adv. **6** (2021) 100129
- 9) 市來 龍大, 矢川 智健, 古木 貴志, 金澤 誠司: 鉄と鋼 **108** (2022) 354-359
- 10) Junji MIYAMOTO, Ryo TSUBOI and Kazushige TOKUNO: ISIJ Int. **61** (2021) 953-959
- 11) Yang Gao, Xue-Ping Guo and Ronghua Wei: Surf. Coat. Technol. **201** (2006) 2829-2834
- 12) Y. Yoshikawa, T. Hara and P. Abraha: Tribol. Online **3** (2008) 348-351
- 13) Ebru Hamzaoglu, Safak Yilmaz and Turgut Gulmez: J. Mater. Eng. Perf. **20** (2011) 405-408
- 14) 吉川 泰晴, 原 民夫, アブラハ ペトロス: 表面技術 **63** (2012) 113-117
- 15) Junji Miyamoto and Petros Abraha: Surf. Coat. Technol. **375** (2019) 15-21
- 16) J. Morgiel, L. Maj, K. Szymkiewicz, M. Pomorska, P. Ozga, D. Toboła, M. Tarnowski and T. Wierzchon: Appl. Surf. Sci. **574** (2022) 151639
- 17) H. Ferkel, M. Glatzer, Y. Estrin and R. Z. Valiev: Scripta Materialia **46** (2002) 623-628
- 18) S. J. Ji, L. Wang, J. C. Sun, Z. K. Hei: Surf. Coat. Technol. **195** (2005) 81-84
- 19) Lie Shen, Liang Wang, Yizuo Wang and Chunhua Wang: Surf. Coat. Technol. **204** (2010) 3222-3227
- 20) Yang Li, Liang Wang, Dandan Zhang and Lie Shen: Appl. Surf. Sci. **257** (2010) 979-984
- 21) H. Ferkel, M. Glatzer, Y. Estrin, R. Z. Valiev, C. Blawert and B. L. Mordile: Mater. Sci. Eng. **A348** (2003) 100-110
- 22) 菊池 正一, 福岡 隆弘, 小茂鳥 潤: 日本機械学会論文 文集 A 編 **77** (2011) 212-222
- 23) T. Balusamy, T. S. N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, Il Song Park and Min Ho Lee: Mater. Char. **85** (2013) 38-47
- 24) W. P. Tong, N. R. Tao, Z. B. Wang, J. Lu and K. Lu: Science **299** (2003) 686- 688
- 25) T. Moskalioviene, A. Galdikas, J. P. Riviere and L. Pichon: Surf. Coat. Technol. **205** (2011) 3301-3306
- 26) M. Jayalakshmi, Prashant Huilgol, B. Ramachandra Bhat and K. Udaya Bhat: Mater. Design **108** (2016) 448-454
- 27) 孟 凡輝, 宮本 吾郎, 戸高 義一, 古原 忠: 熱処理 **60** (2020) 239-246
- 28) Nihal Yaman, Nedim Sunay, Mert Kaya and Yusuf Kaynak: Procedia CIRP **108** (2022) 681-686
- 29) Hao Su, Xuehui Shen, Chonghai Xu, Jianqun He, Baolin Wang and Guosheng Su: J. Mater. Res. Technol. **9** (2020) 8172-8185
- 30) 平岡泰, 井上幸一郎: 電気製鋼 **78** (2007) 307-314
- 31) F. Mahboubi and K. Abdolvahabi: Vacuum **81** (2006) 239-243
- 32) 舟木義行, 伊藤恭二, 藤岡幹雄, 浦尾亮一: 表面技術 **53** (2002) 765-770