

論 文

複合熱處理한 軟鋼의 表面硬化에 관한 연구

정인상·전해동·신석목*

경북대학교 공과대학 금속공학과

*(주)열연금속

A Study on Surface Case Hardening of Blend Heat Treated Mild Steel

In-Sang Chung, Hae-Dong Chon and Soug-Mok Sin*

Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University

*Heat Treatment Research and Metal Co., Ltd.

ABSTRACT

It is investigated that Fe-C-N compound layer, defusion layer, and induction hardened layer produced by nitrocarburizing blend heat treatment in austenitic temperature with high frequency induction heating of mild steel specimen sprayed sursulf salt-bath. As the temperature of blend-heat treatment got increased, the thickness and hardness of compound layer and diffusion layer were increased. Compound layer(max. $35\mu\text{m}$), diffusion layer (max. 2.5mm) and induction hardened layer were gained in the shortest time 10 sec and in the case of 1000°C total hardness depth of those was about 3.5mm.

When the blend-heat treated specimen was reheated, maximum hardness of compound layer was dropped more than that of the reheated compound layer after sursulf treated, whereas hardness of diffusion layer was increased.

1. 서 론

α -Fe 격자에 질소원자를 고용시키거나 Al, Cr 같은 원소와 강한 결합으로 질화물을 형성시키는 질화처리하는 소재의 표면부근에 큰 내부응력을 형성시키므로 소재의 내마모성¹⁻³⁾ 뿐만 아니라 내피로성, 내식성 및 내소착성을 향상시킨다.

질화처리의 여러가지 방법중에서 Fe-C-N⁴⁻⁶⁾ 3원계 침질탄화법은 보통 570°C 부근에서 처리하는 페라이트 침질탄화법(ferriticnitrocarburizing)을 말하고 있으나 최근에는 비교적 높은 온도($700-900^\circ\text{C}$)에서 처리하는 오스테나이트 침질탄화법⁷⁾이 개발 연구되어 실용화 단

계에 있다. 처리된 표면에는 독특한 기계적 성질이 부여되고, 통상의 질화 처리한 것보다 경화층 깊이는 깊으나 처리시간이 길다.

한편 고주파 처리는 내마모성 향상을 위한 표면경화법으로서 짧은 시간에 부분가열로 깊은 경화층을 형성시켜 내마모성 향상과 경비를 줄일 수 있는 잇점이 있으나 경화능을 향상시키는 합금원소가 낮은 강의 경우는 경화시키지 못하는 단점이 있다. 그러나 철강부품은 사용시에 인성, 경도, 강도, 내마모성, 내피로성, 내식성, 내열성 등 많은 복합적인 기계적 성질이 요구되기도 하므로 이러한 복합적인 요구를 만족하고 부품의 제조원가를 절감하기 위해서는 몇가지 열처리법이 순차적

으로 또는 동시에 수행되는 복합 열처리(blend heat treatment)를 시행하여 제조공정을 간소화하는 것이 바람직하다.

복합열처리는 1) 퀴칭-템퍼링후 고주파 처리, 2) 퀴칭-템퍼링후 침류질화, 3) 조질후 연질화, 4) 조질후 고주파 처리, 5) 고주파 퀴칭후 저온침류질화, 6) 침탄후 고주파 퀴칭, 7) 질화와 산화처리, 8) 침탄퀴칭후 저온침류, 9) 조질후 침류질화, 10) 고주파 침탄처리와 11) 질화후 고주파 처리등 여러가지가 연구 개발되고 있다^{2,6-14)}. 이와 같은 복합열처리는 연강에서 고합금강까지 여러 강종에 적용할 수 있으며, 특히 저급소재를 사용하여 고급소재와 비슷한 기계적 성질을 부여할 수 있는 처리법이다. 따라서 본 연구에서는 질화후 고주파 처리하는 두 단계공정을 sursulf 처리액이 도포된 시편을 고주파 유도가열로 탄질화처리를 실시, 시간을 단축시키는 한 단계 공정의 복합 열처리법을 적용하여 표면에 Fe-C-N 계 화합물층과 깊은 확산층 바로 밑에는 이들 경화층을 충격적인 힘에 견딜 수 있게 지지하는 유도 경화층을 형성시켰다.

이렇게 형성된 경화층을 미소 경도계와 현미경 및 X-ray 회절로 경도, 질화층의 깊이, 질화물의 구조를 조사하고 또 내열성을 알아 보기 위해 이것을 재가열하여 경도, 화합물층의 변화에 대해 조사하고, 단독열처리와 비교 검토함으로써 공업적인 이용 가능성을 알아 보는 데 연구의 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 준비

본 연구에서는 저급소재인 공업용 연강을 일반시중에서 구입하여 사용하였다. Table 1은 연강의 화학조성을 나타내었다.

시편은 Fig.1에 표시된 크기로 가공하여 sursulf 질화용 시편과 고주파용 시편으로 사용하였고, 또 이 시편에 sursulf 질화액을 도포하여 복합 열처리용 시편으로 사용하였다.

Table 1. Chemical Composition(wt%) of Specimen.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
0.18	0.30	0.55	0.015	0.02	0.11	0.10	0.12

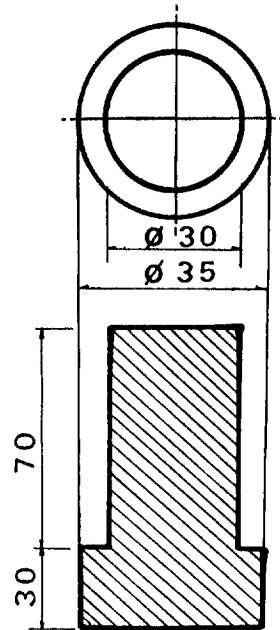


Fig 1. Specification of specimen.

2.2. 열처리

2.2.1. 노말라이징 처리

시편의 조성과 조직을 균일화시키기 위해 노말라이징 처리를 900°C에서 1hr 유지후 공기중에서 냉각시켰으며 염욕로(ø 650 × 1000h)에서 실시하였다.

2.2.2. Sursulf 처리

Sursulf 처리는 저 유향계 침류질화의 일종으로 염욕 상태에서 실시하였으며 사용한 염은 하우톤(Houghton)사의 sursulf CR2P, sursulf CR4 및 K₂S였다. 그 조성을 Table 2에 나타내었으며 pot는 내식 내산화성이 우수한 오스트나이트계열 SUS310으로 제작하였다.

Sursulf 염이 완전히 용융된 565°C 로의 중앙지점에 시편이 위치하도록 고정시키고 각각 6hr, 9hr 유지후 로에서 꺼내어 즉시 수냉(water quenching)하였다.

Table 2. Chemical Composition(wt%) of Salt Bath.

CNO ⁻	37	Na ⁺	17.5
CO ₃ ²⁻	18	Li ⁺	1.25
CN	0.7	S ²⁻	<< 15ppm
K ⁺	23.5		

Table 3. Condition of Progressive High Frequency Induction Hardening.

Applied voltage	DC 7kV	Quenchant	Water
Applied current	DC 8A	Quenchant flow velocity	8 l/min
Speed	2.5mm/sec	Number of revolution	100 rpm

Table 4. Condition of Blend-Heat Treatment.

Applied voltage	Temp.	Time	Cooling method
DC 5kV	700°C	2mm/sec	W.Q. (Water Quenching)
DC 7kV	880°C	2mm/sec	1) W.Q. 2) A.C. (Air cooling)
DC 8kV	1000°C	2mm/sec	1) W.Q. 2) 1000°C(A.C.) → 700°C(W.Q.)

Table 5. Condition of Reheating in Constant Temperature.

Specimen	Voltage	Temp.	Time	Cooling method
A. Sursulf B. BHT	5kV	750°C	2mm/sec 10sec holding	W.Q.
C. Sursulf D. BHT	5kV	750°C	2mm/sec 20sec holding	W.Q.

2.2.3. 고주파 표면경화처리

고주파 표면경화처리는 100kHz 진공관식 고주파 유도 가열장치(한형 고주파 제작, 100kW)로서 원형 coil 을 이동시켜 표면경화 처리를 하였으며 처리조건은 Table 3과 같다.

2.2.4. 복합 열처리(BHT)

표면에 sursulf 질화액이 도포된 시편을 고주파 유도 가열장치에 장착하고 이동식 원형 coil로 가열하여 급냉 시킨다.

처리조건은 Table 4와 같이 속도를 일정하게 하고 출력을 조절하여 온도를 변화시켰고, 냉각방법은 급냉, 서냉, 서냉후 급냉으로 달리하였다. 이때 적외선 온도

계를 장치하여 가열시 시료의 온도를 측정하였다.

2.2.5. 재 가열처리

내열성을 알아보기 위해 복합 열처리된 시편과 sursulf 단독 처리된 시편을 고주파 유도가열장치로 Table 5와 같이 일정한 온도에서 시간을 변화시켜 재 가열처리한 후 탄질화물층 및 확산층의 경도, 조직, 화합물의 구조를 관찰하였다.

3. 현미경 조직, 경도 및 X선 회절시험

시료의 미세 조직관찰은 Nital 3% 용액으로 부식시킨 후 광학 현미경으로 관찰하였으며 경도시험에 사용되는 질화시편은 화합물층이 박리소실되기 쉬우므로 세심한 주의를 기울였다.

준비된 시편을 미소 비커스 경도시험기를 이용하여 하중 100g으로 측정하였다. 화합물층이 μm 단위로 극히 얇기 때문에 중부 측정하여 그 값의 평균치를 얻었다.

표면에 생성된 탄질화물을 조사하기 위해 X-선 회절 분석을 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 온도에 따른 표면층의 변화

4.1.1. 현미경 조직

Photo 1의 (a), (b) 및 (c)는 고주파 coil 이송속도를 2mm/sec로 하고 출력을 달리하여 온도를 각각 700°C, 880°C, 1000°C로 변화시켰을때 나타난 현미경 조직 사진이다. 처리온도의 증가에 따라 백색 화합물층 두께가 각각 $5\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, $35\mu\text{m}$ 로 나타났다. 이해를 돕기 위해 각 사진에 화합물층은 C, 확산층은 D, 탈탄층은 D, C, 마르텐사이트 조직은 M, 기공은 P, 산화 스케일층은 S로 표시하여 놓았다.

화합물층의 생성속도는 탄질화처리시 온도와 시간에 따른 함수이며 화합물층 두께는 질소와 탄소의 확산계수에 의존한다. 확산계수 D는 온도 T와 식(1)과 같은 Arrhenius 식을 만족한다.

$$D(N \text{ or } C) = D_0 \exp(-Q/RT) \quad \dots \quad (1)$$

여기서 Q는 Fe 중에서의 탄소 또는 질소의 활성화 에너지로서 온도가 낮으면 확산계수가 낮고 반대로 온도가

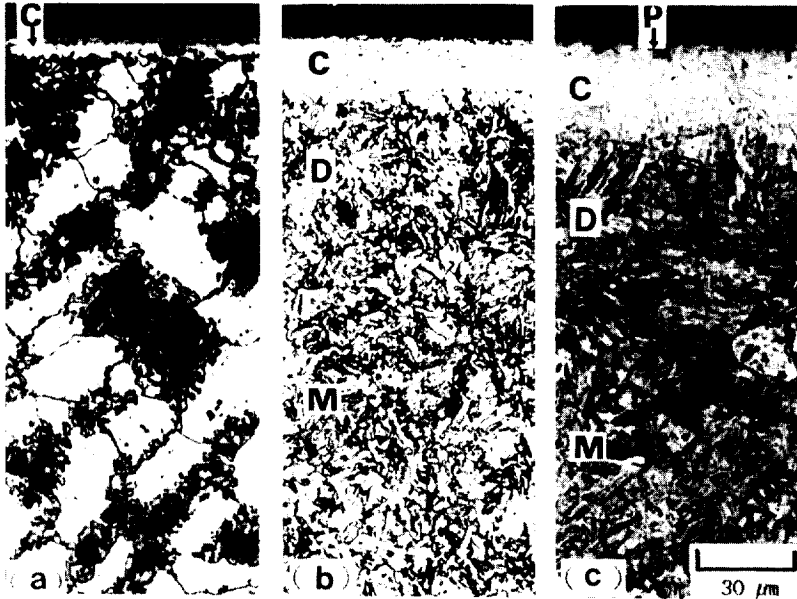


Photo 1. Microstructures of compound and diffusion layers formed at the surface of blend heat treated mild steel at quenching temperature (a) 700°C, (b) 880°C, (c) 1000°C.

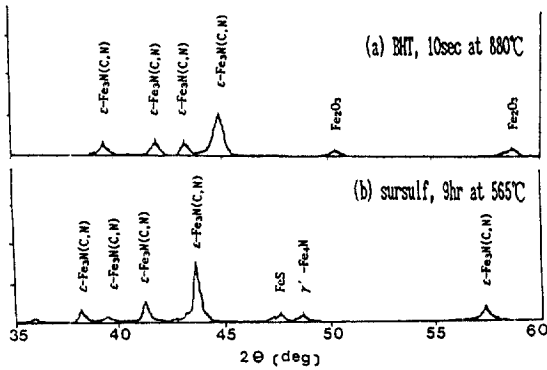


Fig 2. X-ray diffraction patterns obtained from compound of mild steel.

높으면 확산계수가 크며 화합물층 및 확산층의 두께가 증가한다.

700°C에서 N와 C의 확산계수는 각각 4.4×10^{-7} , $6.1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 이며 950°C (a)에서는 3.1×10^{-6} , $5.1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 온도가 높으면 확산계수가 크다.

사진 (b)와 (c)에서 표면에 나타난 검은 점들은 다공 질로서 황화물의 형태로 존재한다고 생각된다. 백색인

화합물층은 대부분 N을 함유한 Fe_3N 으로 구성되어 있음을 Fig.2의 X선 회절시험 결과로부터 알 수 있다. 화합물층 바로 아래는 확산층으로, 탄소와 미량의 질소가 고용된 탄질화물층과 연강이 소입된 침상 마르텐사이트 조직이 혼합되어 있음을 알 수 있다. 1000°C의 고온에서 복합 열처리된 (c)는 탄소와 질소의 빠른 확산으로 700°C에서 처리한 (a)보다 화합물층이 4-5배 정도 깊고, 확산층도 880°C에서 처리한 것보다 깊게 나타났다.

확산층과 중심부쪽의 조직을 보면 온도가 높은 관계로 조대한 침상의 마르텐사이트가 생성되어 있다.

4.1.2. 경도

온도를 각각 700°C, 880°C, 1000°C로 변환시켜 복합 열처리된 연강의 표면 경화층의 경도를 Fig.3에 나타내었다. 700°C에서 실시한 것은 4μm 지점에서 최대 경도값이 나타나며 880°C에서 처리된 것은 10μm 지점에서 가장 높고 경화층 깊이는 유도경화로 켈칭된 경화층 깊이를 포함하여 3.2mm 정도로 나타났다. 또 1000°C에서 처리된 것은 30μm 지점에서 최대치를 나타내었고 전경화층 깊이는 3.5mm로 깊게 나타났다.

처리온도에 따른 경도값 차이도 700°C에서 처리한 것

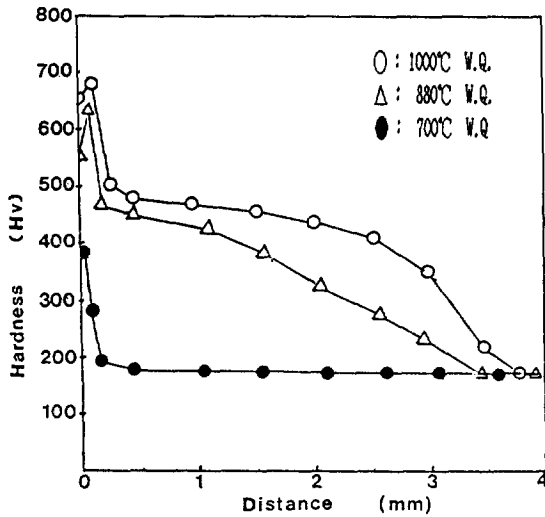


Fig 3. Hardness profile of blend heat treated mild steel.

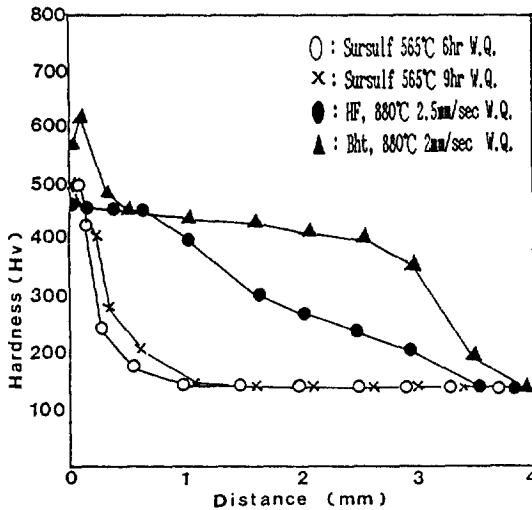


Fig 4. Hardness profile of various heat treated mild steel.

보다 880°C, 1000°C에서 처리한 것이 약 200-250Hv 정도가 증가하였다.

Fig.4에 나타낸 바와 같이 단독 열처리된 것과 비교하여 보면 복합 열처리된 것이 고주파 유도 경화된 표면층의 경도값보다 100-130Hv 증가하였고 sursulf 처리된 표면경도값보다 100-120Hv 정도 증가하였다.

Fe-C-N 3원계 복합 열처리된 표면층은 탄소와 황(S)의 촉매 작용으로 질소의 확산이 빠르며 또 오스테나이트 상태에서 처리하기 때문에 화합물과 확산층은 짧은 시간에 탄소와 질소가 확산 고용되어 ϵ -Fe₃(C, N)의 탄질화물과 과포화 마르텐사이트로 경화 깊이가 깊고 높은 경도값을 얻을 수 있다. 확산층 아래 경화층은 연강이 퀘칭된 마르텐사이트 기지조직이라는 것을 Fig.4의 고주파 유도 경화된 경도값과 비교하여 알 수 있다.

이와 같이 최외각에는 화합물층이 형성되어 내마모성을 향상시킬 수 있으며, 그 다음에 형성된 확산층과 유도 경화층이 화합물층과 상호 보완되어 박리 현상의 방지 효과와 충격으로 인한 화합물층의 무너짐 즉 내충격성을 향상시키는 데 효과적인 역할을 할 것으로 기대할 수 있다.

4.2. 온도와 냉각방법에 따른 표면층의 변화

4.2.1. 현미경 조직

Photo 2의 (a), (b)에 나타낸 현미경 조직 사진은 복합 열처리 온도와 냉각방법을 다르게 하여 조직의 변화

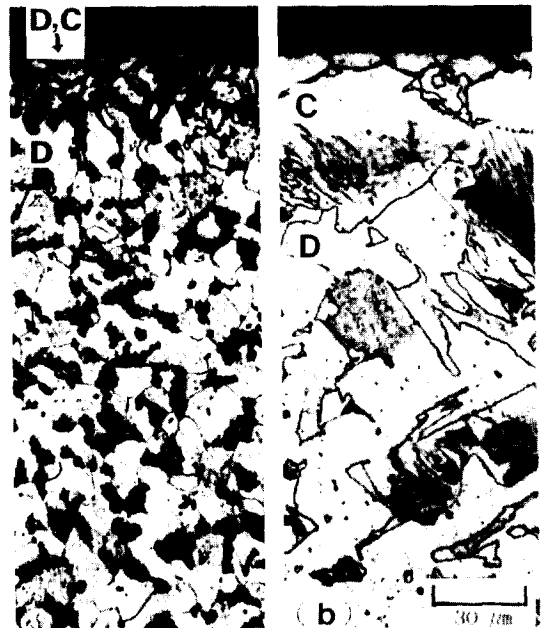


Photo 2. Microstructures of blend-heat treated mild steel for two different cooling method and temperature.

(a) 880°C air cooling, (b) air cooling at 1000°C and then water quenching at 700°C.

를 관찰한 결과로서, (a)는 sursulf 질화액에 도포된 연강을 880°C 까지 가열한 후 실온까지 공냉한 조직이다. 표면에 생성되었던 화합물층의 가열된 열로 인해 분해하여 대부분 탄소와 질소가 공냉 도중 외부로 빠져 나온 것으로 추정되며, 또 확산층에는 γ -Fe₃(C, N)의 분해, 페라이트내의 탄소 및 질소의 고용도가 낮아 연강을 노말라이징한 조직과 유사하게 나타난다. (b)는 sursulf 질화액이 도포된 연강을 1000°C 까지 가열하여 탄소와 질소의 빠른 확산으로 화합물층과 확산층을 생성시킨후 700°C 까지 공냉 후 바로 수냉하였다.

표면의 백색 화합물층의 깊이는 Photo 1(c)와 비슷한 35 μ m 정도이나 균열처럼 나타나 있다. 현미경 조직 사진에서 보아 확산층을 명확하게 구별하기는 어려우나 3.5mm 정도로서, 화합물층 바로 아래에 조직상으로 확인되는 확산층은 C와 N이 고용된 침상 마르텐사이트 조직이며, 40 μ m 지점에서 50 μ m 지점까지 존재한다. 짧은 시간에 이처럼 깊은 확산층을 얻을 수 있었던 것은 기지조직에 미량의 N의 고용과 C의 과포화 고용으로 오스테나이트화 온도가 낮아져서 Fe-C-N의 마르텐사이트 형성이 용이하게 되었기 때문이라고 판단된다.

그 안쪽의 조직은 고온으로 인해 입자가 조대하게 성장하였음을 알 수 있다.

4.2.2. 경도

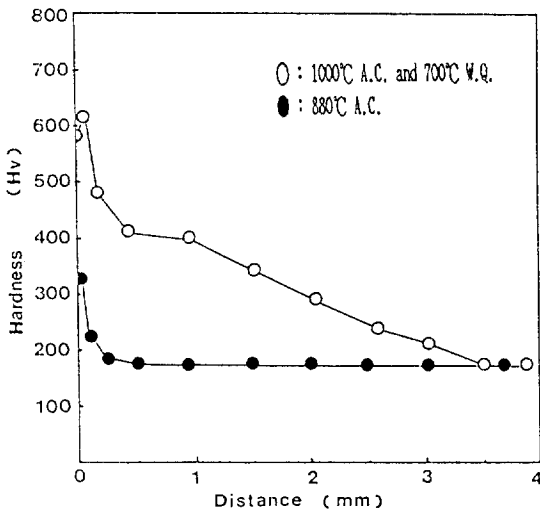


Fig 5. Hardness profile of the blend-heat treated mild steel.

Fig.5에 나타낸대로 880°C에서 공냉한 것은 표면층의 경도값이 330Hv 정도이며 확산층은 220Hv로 매우 낮고 경화 깊이도 30 μ m이다. 그러므로 이 조건은 탄질 화물의 분해와 탈탄 및 탈질로 인해 높은 경도값을 기대할 수 없다고 판단된다.

1000°C에서 700°C까지 공냉후 수냉한 것은 최외곽의 화합물층과 깊은 확산층으로 20 μ m 지점에서 최대 경도값을 나타내며 순수 확산으로 인한 경화층은 2.5mm 정도이다. 이것은 변태점 이하에서 퀴칭되었기 때문에 모재의 퀴칭에 의한 경도값보다 확산에 의한 경도값으로 추정할 수 있다. 복합 열처리 과정에서 C와 N이 빠르게 확산되었으나 오스테나이트 상태에서 수냉하지 않았기 때문에 확산층의 경도값이 낮고 또 모재를 마르텐사이트 조직으로 바꾸지 못하였기 때문에 경화 깊이도 Fig.4의 (c)보다 1mm 정도 작다고 판단된다. 따라서 화합물층과 확산층의 생성 및 경도값이 오스테나이트 상태에서 수냉한 것보다 효과적이지 못함을 알 수 있다.

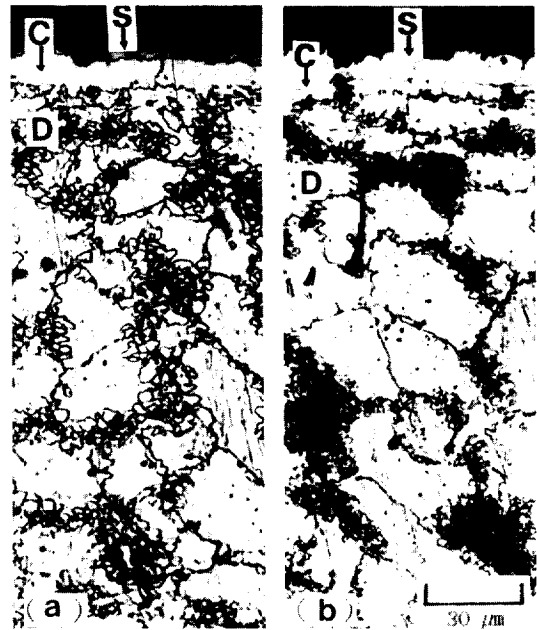


Photo 3. Microstructures of sursulf-treated mild steel for 9hr and then induction heated for 10sec, 20sec at 750°C. (a) 10sec at 750°C W.Q., (b) 20sec at 750°C C W.Q.

4.3. 재가열에 의한 표면 경화층의 변화

4.3.1. 현미경 조직

Photo 3의 (a), (b)는 연강을 565°C에서 9hr 동안 sursulf 연질화 처리하여 화합물층이 15 μ m 정도이며 ϵ -Fe₃(C, N)과 γ -Fe₄(C, N)의 Fe-C-N 3원계 상태로서 확산층은 600 μ m 정도인 시편을 750°C에서 유도가열로 각각 10, 20sec로 재가열 처리후 수냉한 현미경 조직이며 Photo 4의 (a), (b)는 880°C에서 복합 열처리된 후 750°C에서 유도가열로 각각 10, 20sec로 재가열 처리한 현미경 조직이다.

단독으로 sursulf 연질화 처리한 화합물층 및 확산층의 조직을 비교 검토한 결과, 질화층은 온도에 따라 생성된 화합물층이 분해되고 분해 온도에서도 시간에 따라 분해 정도가 다르다고 보고된 것과 같이^{2,9,15)} 750°C로 가열하여 유지시간을 10sec에서 20sec로 증가한 것을 photo 3의 (a), (b)에서 보는 바와 같이 표면층 최외각(흰부분)부의 스케일의 두께는 증가되었으며, 백색 화합물층은 질소와 탄소의 농도가 낮아지므로 두께가 감소하는 현상을 나타낸다.

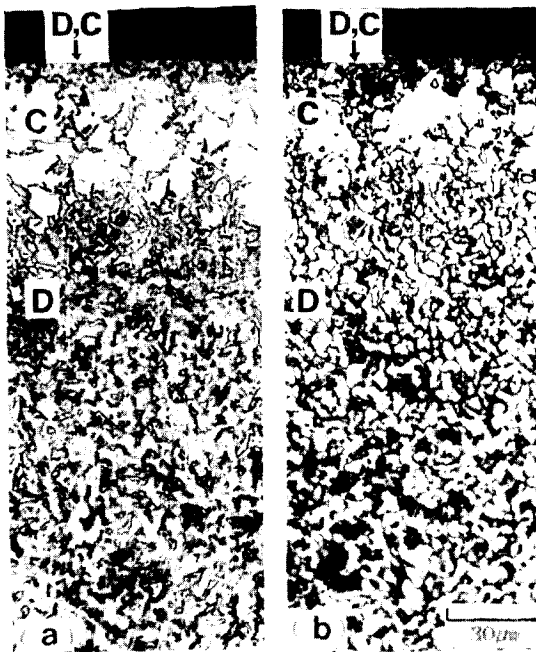


Photo 4. Microstructures of blend-heat treated mild steel at 880°C and then induction heated. (a) 10sec at 750°C W.Q., (b) 20sec at 750°C W.Q.

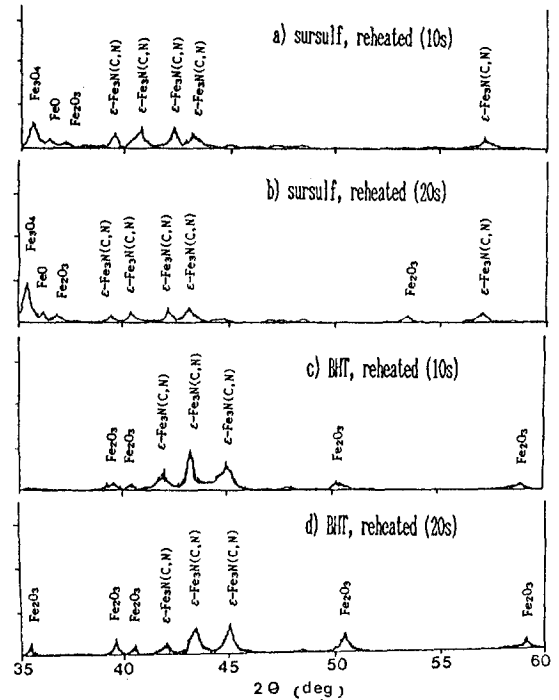


Fig 6. Diffraction patterns obtained from compound layer.

Photo 4의 (a), (b)도 같은 조건으로 재가열한 것으로, 표면 화합물층중의 질소와 탄소가 내부로 확산되어 화합물층과 확산층이 깊어지고 화합물층이 부서진 듯한 형상을 나타내며 재가열 시간이 긴 (b)가 그 정도가 심하다. 또 표면층은 탈탄과 탈질로 인해 중심부와 유사한 조직을 나타낸다. 이것은 표면부의 ϵ -Fe₃(C, N)이 열적 분해와 표면부에 새로운 Fe₂O₃, Fe₃O₄와 같은 산화물이 형성되었기 때문이라는 것을 Fig.2(a)와 Fig.6 (c), (d)의 X-선 회절 분석 결과를 비교함으로써 알 수 있다.

4.3.2. 경도

Fig.7은 재가열 처리의 시간에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것으로 sursulf 연질화 처리만 한후 재가열 처리한 것은 백색 화합물층에 많은 질소와 탄소를 함유한 상태에서 재가열하여 수냉하였기 때문에 Fe-C-N의 마르텐사이트 생성이 용이하여 경도가 495Hv에서 595Hv로 100Hv가 상승하였으며 약 15 μ m 지점에서 최대 경도치를 나타냈다. 또 확산층은 1.4mm까지로 깊다.

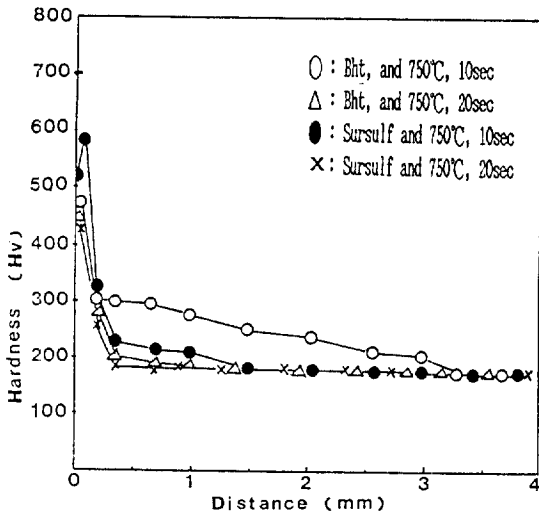


Fig 7. Hardness profile of mild steel sursulf-treated at 565°C, blend-heat treated at 880°C and then induction heated for 10 and 20sec at 750°C.

20sec로 재가열한 것은 화합물층과 확산층의 경도가 떨어지고 확산층 깊이는 1.5mm 정도 좀 더 깊게 나타났다. 화합물층과 확산층의 경도가 떨어지는 것은 Fig. 6의 (b)에서 보는 바와 같이 Fe_2O_3 생성이 많기 때문인 것으로 생각된다.

복합 열처리 후 10sec 동안 재가열한 경우는 30 μ m 지점에서 최대 경도값을 나타내며 확산층의 깊이는 거의 1.8mm 지점까지로 나타난다. 이미 깊이 확산되어 있던 탄소와 질소가 재가열로 인해 화합물층에 작은량이 존재하고 또 Fe_2O_3 의 생성으로 인해 화합물층의 경도값은 80-100Hv 정도 감소하였다.

20 sec 동안 가열한 것은 표면층의 경도가 10sec 한 것과 거의 같으며 확산층도 다소 차이는 있으나 sursulf 처리되어 20sec 동안 재가열한 경우보다 감소하지는 않았다. 확산층의 경화깊이는 3.3mm 정도로 아주 깊다. 이상과 같이 볼 때 복합 열처리된 탄질화물을 재가열했을 경우 화합물층의 최대 경도는 다소 감소하나 확산층의 경도는 80-100Hv 정도 높고 깊이도 2.5mm 정도 깊다.

따라서 복합 열처리에 의해 생성된 탄질화물층이 열의 변화에 쉽게 분해되지 않는다는 것을 알 수 있다.

5. 결론

저급소재인 연강을 짧은 시간에 복합적인 기계적 성질을 향상시키기 위해 CNO^- , CO_3^{2-} , CN^- 등을 주성분으로 하는 염을 시편에 도포하고 도포된 표면을 고주파 유도가열 후 경화시키고 이때 생성된 탄질화물층과 유도경화층을 조직관찰, 경도 및 X-선 회절 등으로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 짧은 시간(10sec)에 화합물층(35 μ m), 확산층(2.5mm) 및 유도경화층을 생성시켰으며 1000°C 일 경우 전경화 깊이는 약 3.5mm 정도이다.

2) 화합물층은 X-선 회절결과 $\epsilon-Fe_3(C, N)$ 과 Fe_2O_3 로 구성되어 있었다.

3) 화합물층과 확산층은 온도가 높을수록 두께와 경도가 증가하였으며 sursulf 단독 열처리한 것보다 두께가 2.5배, 경도는 Hv 80-120 정도 높았다.

4) 복합열처리된 시편을 재가열하였을 때 화합물층의 최대 경도값은 sursulf 처리후 재가열처리한 것보다 저하되었으나 확산층은 경도가 높았다.

5. 화합물층은 750°C에서 재가열(10sec)함으로써 탄소와 질소가 내부로 확산하여 화합물층의 두께가 증가하였다.

6. 참고 문헌

1. 小川喜代; 金屬の潤滑摩耗とその對策, 養賢堂, (1977) 17.
2. 池永勝; 嵯峨敏郎, 龜井清, 高瀬孝夫; 日本熱處理技術協會, 8 (1979) 12.
3. 岡本康治, 荳野兵偉, 松田三, 喜多 清; 日本熱處理技術協會, 20 (1980).
4. 岩野利彦; 日本熱處理技術協會, 24 (1984) 142.
5. 龍島延雄; 가스侵炭窒化の進歩, 日本熱處理技術協會, 20 (1980) 2.
6. Bell T; 韓國熱處理學會誌, 2 (1989) 68.
7. F.K. Cherry; Heat Treatment of Metals, (1978) 1.5.
8. 橫山浩二, 長友敏治; 宮崎縣 工業試驗場 研究報告 No.28 (1983) 130.
9. チセールス, ブロンソン; 鑄・鍛造熱處理, (1987) 37.

10. 曹根匠, 綱澤榮二 ; 日本金屬學會誌, 24 (1984) 142.
11. 川崎卓二, 石井彌 ; 熱處理技術協會, 29 (1989) 311.
12. Bell T ; Heat Treatment of Metals, 2 (1975) 39.
13. Bell T ; British Patent No.1461083, Jan. (1977)
14. C. Dawes and D.F. Tranter ; Heat Treatment of Metals, 4 (1982) 85.
15. 安丸尙樹 ; 日本 金屬學會誌, 54 (1990) 877.
16. 小川喜代 ; 日本 金屬 學會 會報, 6 (1979) 412.
17. 片桐敏夫, 藤井京子, 石度伸一, 大關泰之, 竹内榮一 ; 日本金屬學會會報, 51 (1987) 934.
18. 喜多, 松田, 芦野, 中村, 掘川, 岡騎 ; 日本金屬學會報, 37 (1973) 26.
19. B.Prenosil ; Härtereitech, Mitteil, 20, (1954) 41.
20. 山中 ; イオン窒化法, 日刊工業新聞社, No. 11 (1976) 105.
21. K. Garrett ; Automotive Engineer, 51 (1975).
22. 高瀬孝夫 ; 日本熱處理技術協會, 16 (1972) 23.
23. 技村瑞郎, 牧村 實, 梶川享志, 今井孝一, 古都 敏, 國瀬 悟 ; 日本熱處理技術協會, 19 (1978)
24. 高瀬孝夫, 中村康彦, 田中浩一, 池永 勝 ; 日本熱處理技術協會, 16 (1976) 208.
25. S.E. Vanes ; The Nitrotec Surface Treatment Process, 4 (1985) 243.
26. K. Keller ; Dissertation of Technische Hochschule, Aachen (1969)