

비조질강의 Boronizing 처리에 관한 연구

김강형, 선명숙, 윤재홍, 변응선*, 권동일**

창원대학교 공과대학 재료공학과

* 한국기계연구원

** 서울대학교 공과대학 재료공학부

A Study on the Boronizing treatment of the microalloyed steel

K. H. Kim, M. S. Son, J. H. Yoon

E. S. Byon* and D. I. Kwon**

Dept. of Materials Science & Engineering, ChangWon National University,
Changwon, KyungNam, 641-773

*Korea Institute of Machinery & Metals, Thin Film Processing Lab., Changwon 641-773

**School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742

Abstract

Boronizing treatment of Microalloyed steel has been investigated by mean of Boronizing paste mainly consisted of B_4C at various temperatures and times. The micro hardness of the boride layers were about HV 1200~1500. The thickness of the boride layer were increased with an increase of square root of treatment time at constant temperature. The activation energy for diffusion of boron in the specimen obtained from the slope of Arrhenius plots was 254 kJ/mol, but 197 kJ/mol for the induction heated specimen. The boride layer had a good corrosion resistance in solutions of 20% HCl and 20% H_2SO_4 solution. In 20% HNO_3 solution, however, its corrosion resistance increased. The boride layer had a good high temperature oxidation resistance at below 800°C, but at temperature above 900°C, the oxidation resistance decreased as the oxidation temperature.

1. 서 론

최근 급격한 과학기술의 발전에 따라 기계부품의 내구성향상을 위하여 금속재료의 내마모성, 내식성향상이 요구되어 재료 표면층의 경화와 강화에 대한 연구가 활발히 행해지고 있다. 철강의 표면처리

법으로서 오래전부터 침탄법, 질화법 또는 침탄질화법등이 연구되어 널리 적용되고 있으나, 이들 처리법중에서 대다수의 처리법은 표면경도 HV=1300정도가 최대 임계 표면경도값이며, 처리방법에 따라서는 처리시에 심각한 공해 문제를 일으킨다. 따라서 본 연구에서는 침탄, 질화처리에서의

C, N과 같이 B의 원자반경이 비교적 작아서 확산 침투가 용이하며 철강재 표면에 확산침투 시켰을 때 FeB, Fe₂B등의 철-보론화합물을 생성하여 HV=1200~2000정도의 높은 표면경도를 얻을 수 있는 침봉처리에 의한 비조질강의 표면경도 향상에 그 목적을 두었다. 침봉처리법은 1895년 Moisson¹⁾에 의해 제안된 이래 독일과 일본에서는 철강재료에 높은 내마모성, 내식성, 내고온산화성 등을 부여할 수 있는 방법으로 그동안 많은 연구와 실제적 적용이 이루어져 왔다. 특히 금형표면을 침봉처리하면 처리금속과의 응착성이 낮아서 알루미늄 판재를 디이프 드로잉할 때 pick-up현상이 나타나지 않으며 표면조도도 크게 개선된다고 한다. 침봉한 부품의 표면에는 압축잔류응력이 생겨 부품의 피로강도가 크게 증가한다. 따라서 본 연구에서는 대형 제품에도 적용이 간편하고 기계부품의 원하는 부위만 선택적으로 침봉처리가 가능한 paste침봉법을 적용하여, 최근 그 적용범위가 크게 확대되고 있는 비조질강의 침봉처리시 그 표면물성에 영향을 미치는 제반 인자들의 영향을 조사하고, 침봉처리품의 내식성과 내고온 산화거동을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시편은 삼미종합특수강에서 제조한 비조질강을 사용하였으며 Table 1에 그 화학조성을 나타내었다.

실험시편은 3mm×6mm의 크기로 절단하여 침봉처리할 면을 emery paper로 1000번까지 연마한 후 diamond paste를 사용해서 1 μ m까지 정연마했다.

그리고 아세톤 용액이 들어 있는 비이커에서 10

Table 1 Chemical composition of specimen(wt%)

steel	Fe	C	Si	Mn	P	S	V
Microalloyed steel	bal	0.38	0.27	1.45	0.011	0.013	0.1

분간 초음파 세척하여 탈지한 후 질소가스로 강제 건조시켰다. 시편의 예비처리 공정에 따라 준비된 시편의 산화방지를 위하여 Condusal Z 1100과 같은 산화방지제를 얇게 발랐다. 사용된 침봉 paste는 Elektroschmelz-werk Kempten GmbH의 EKaborTMpaste를 사용하였으며 paste를 도포시킨 시료를 60 $^{\circ}$ C로 유지된 건조기내에서 충분히 건조시킨 후, 대기분위기에서 가열하여 봉화물층의 생성거동과 물성에 대한 처리온도와 시간의 영향을 검토하기 위하여 750 $^{\circ}$ C, 900 $^{\circ}$ C, 1000 $^{\circ}$ C에서 각각 1hr, 3hr, 6hr, 9hr동안 침봉처리를 실시한 후 실험목적에 따라 수냉, 노냉, 공냉하였다. 그리고 침봉처리한 시편을 mounting하여 diamond Paste로 1 μ m까지 polishing한 상태에서 4% nital용액으로 부식시켜 조직변화를 조사하였다. 그리고 침봉층깊이는 현미경조직을 200배로 확대한 후 Kunst의 정의²⁾에 따라 평균깊이를 측정하여 침봉깊이를 결정하였다. 또한 대기분위기하에서 가열한 후 일정 시간 간격으로 무게증가를 조사하여 침봉층의 내고온산화성을 조사하였으며 각종 산용액중에서의 무게감소를 조사하여 내식성을 조사하여 보았다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 미세조직관찰

Photo. 1은 처리시간과 온도변화에 따라 얻어진 치상조직을 한 봉화물층 조직을 나타낸다. 침봉처리한 강은 표면의 봉화물층이 치상구조를 나타냄에 따라 뛰어난 내박리성을 나타낸다. 그리고 이와같은 치상구조를 나타내는 이유는 정방정 격자내에서의 확산계수가 뚜렷한 이방성을 나타내기 때문이며 특히 Hunger³⁾ 등의 연구에 의하면 [100]방향으로 B원자의 확산속도가 가장 빠르므로[100]구조로 발달하는 성향이 강하다고 한다. 또한 Beresnev⁴⁾ 등의 연구에 의하면 FeB와 Fe₂B의 성장방향이 같으며 치상구조가 형성된다고 한다. 그리고 침봉층의 단면조직을 관찰해 보면 표면에 가까운 부분에서 기

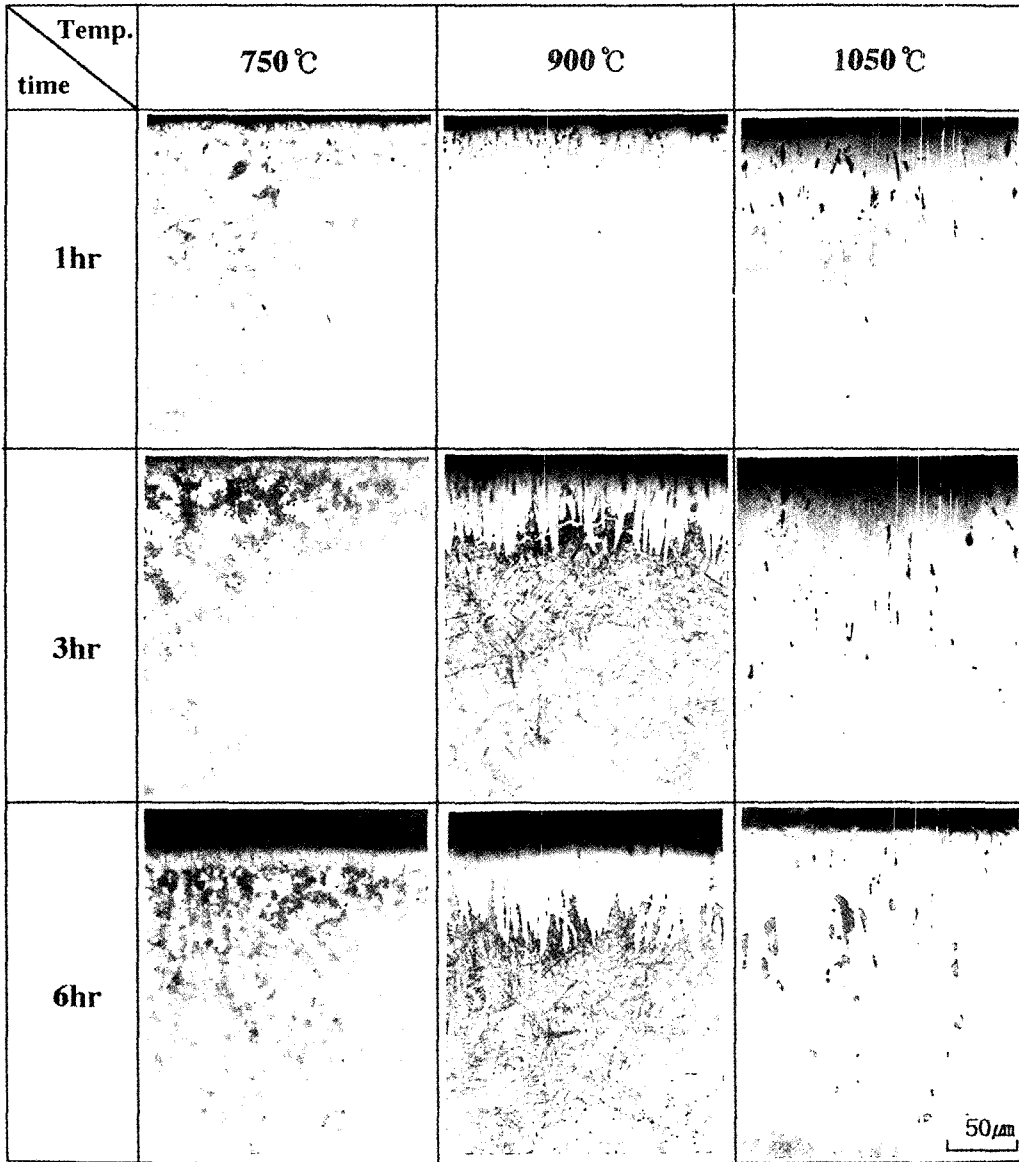


Photo. 1 Microstructures of boride layer for microalloyed steel

공들이 관찰되는데 그 생성원인은 片桐 등의 연구에 의하면⁵⁾ 주상정(columnar)성장시 이웃하는 결정과의 계면에서의 성분감소와 침봉제와 시편사이에서의 화학반응에 의해서 화합물형태로 Fe가 증발하기 때문이라고 하였다. 900 °C에서 3hr동안 침봉처리한 시편의 표면에는 EPMA 분석결과 Photo. 2와

같이 Fe₂B 붕화물층만이 존재하였다. 그러나 1050 °C에서 침봉처리한 시편의 붕화물층은 FeB와 Fe₂B 복합층으로 이루어져 있으며 Photo. 3에서 나타난 것처럼 균열이 관찰되었다. 이때 침봉층 표면의 균열은 침봉처리시간에 무관하게 모든 침봉처리 시편에서 존재하였으며 단지 노냉한 시편에 대해서만

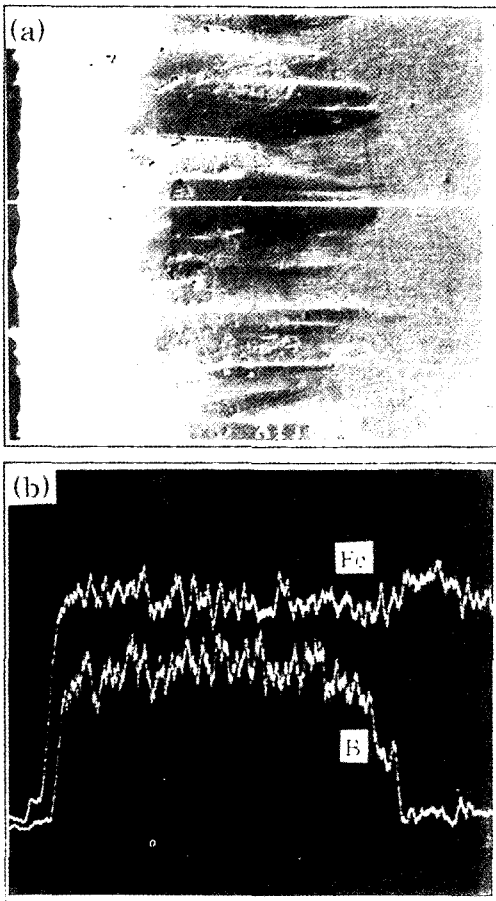


Photo. 2 EPMA line analysis on boride layer boronized at 900°C for 3hrs.

- (a) line path on boride layer
- (b) upper line is Fe intensity, lower line is B intensity

균열이 없었다. Photo. 3의 (a)(b)와 같이 붕화물층이 비교적 얇은 경우는 표면에 대해서 직각방향으로 균열이 진행되고 있다. 반면에 붕화물층이 깊은 (c)(d)의 경우는 붕화물층에 대해 평행한 균열이 관찰되고 있다. 이것은 고온에서 장시간 침봉처리할 때 생성된 Fe₂B와 FeB사이의 열팽창계수의 차이로 인해 균열이 생성되었다고 생각된다.

따라서 내부 기지조직의 강화를 위해서 담금질처리를 실시할 때에는 붕화물층이 특히 FeB와 Fe₂B층으로 이루어진 경우는 적당한 속도로 냉각하여 붕

화물층의 급격한 부피변화에 따른 균열생성을 억제하여야 한다. 그리고 생성된 붕화물층에는 압축잔류응력이 존재하는데 이 압축잔류응력은 균열의 확장 억제와 밀접한 관련을 가지므로 내피로강도를 증가시킨다. 河上 護⁹⁾ 등은 실험에서 100m의 붕화물층을 형성시킬 경우, Fe₂B 단층만 존재할 때는 최고 -1600 MPa, Fe₂B와 FeB의 복합층일 때는 최고 -2200MPa의 압축 잔류응력이 존재하여 복합층인 경우에 더욱 높은 압축잔류응력이 존재한다고 보고하였으며 고주파 표면경화에서 얻을 수 있는 -539 -765MPa와 비교하면 상당히 큰 값이다.⁷⁻⁹⁾ 그래서 표면에 수직방향으로 발생한 균열은 붕화물층 내에 존재하는 압축응력이 인장응력을 상쇄하므로 균열확장을 어느정도 억제할 수 있는데, 이에 대해서는 반복응력을 받는 부품이나 구조물에서 피로균열의 확장을 억제하기 위해서 필요한 정류균열선단의 압축응력이 -98MPa 이상이면 충분하다는 실험결과가 있다.⁶⁾

Photo. 1에서 붕화물층과 기지조직 사이에 다소 겹겹이 보이는 조직이 존재하는데 이것은 붕화물층에 고용되지 못하고 내부로 밀려난 미고용 탄소와 기타 합금원소들이 집적되어서 생성된 재분포층이다. 또한 붕화물층 내에는 FeB, Fe₂B뿐만이 아니라 Fe₃(C,B)가 공존하는데 그 이유에 대해 Nicholson¹⁰⁾은 Fe₃C중에 Boron이 고용되어 Fe₃(C, B)와 Fe₂₋₃(C,B)₆와 같은 탄붕화물을 만들기 때문이라고 하였으며, 1000°C에서는 Fe₃C중의 C의 80%가 Boron으로 치환되지만 700°C에서는 단지 60%만이 치환된다¹¹⁾. 따라서 C이 많으면 B의 확산을 방해하는 효과가 있으며 붕화물의 침상형상이 조대화하는 경향을 나타낸다. 또한 Si을 다량 함유한 주철이나 공구강 및 금형강을 침봉처리할 때도 붕화물층에 대한 Si의 고용도가 낮아서 붕화물층과 기지사이에서 집적되어 ferrite층(α층)이 형성되며 이 부분에서 경도가 급격히 저하하여 기계적 성질에 나쁜 영향을 미친다. 그러므로 Si이 0.8% 이상 함유된 강을 침봉처리 할

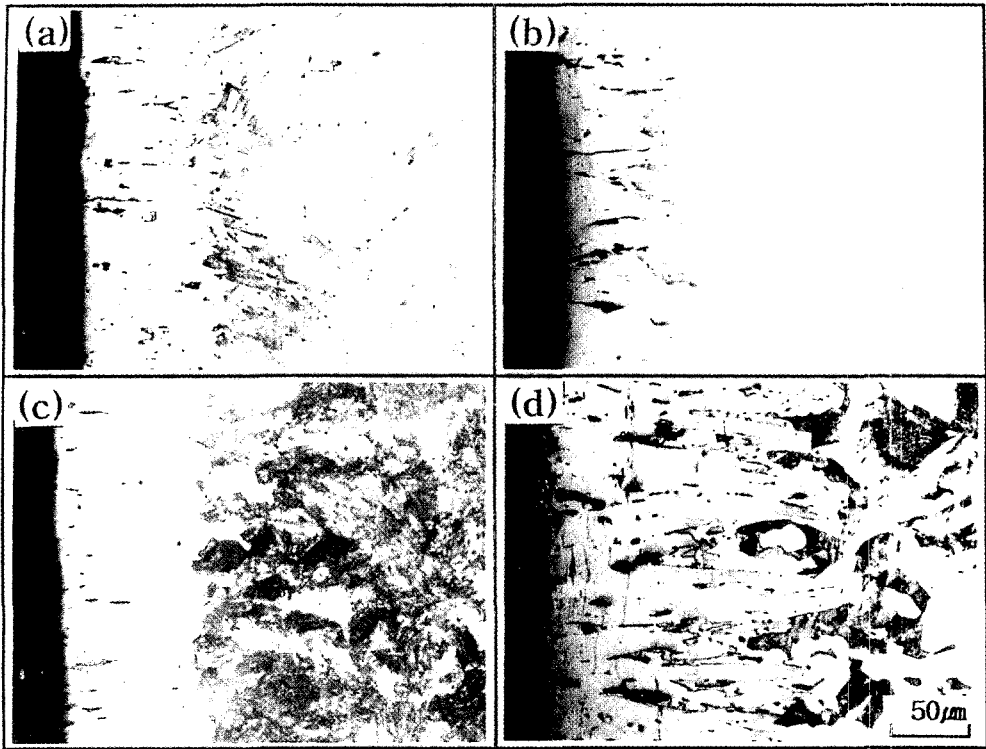


Photo. 3 Hair crack on boride layer boronized at 1050°C for 3hrs

때에는 Boronitriding, Boroaluminizing, Borochromizing등의 multi-boronizing처리가 시도되고 있다. 그러나 비조질강은 Si의 함유량이 비교적 적기 때문에 Ferrite층(α 층)의 생성에 기인한 경도저하 현상은 나타나지 않았다.

3. 2 붕화물층 생성속도

Fig. 1, 2는 침봉 처리온도와 시간이 침봉층 형성속도에 미치는 영향을 나타낸 것으로 침봉시간과 온도가 증가할 수록 붕화물층의 깊이는 증가하고 있다. 그리고 초기 단계의 붕화물층 형성속도는 빠르나 일정시간 증가하면 모든 처리온도에서 붕화물층 형성속도는 점점 느려진다. 이것은 형성된 붕화물층이 원소들의 이동을 방해하기 때문이라고 생각된다. 그리고 붕화물층 두께 d 가 처리시간 t 의 제곱근에 비례하여 증가하고 있는데 이는 층성장기 체

확산율속에 의해 진행되고 있음을 의미하며 식(1)로 나타내어지는 원점을 통과하는 직선관계가 성립

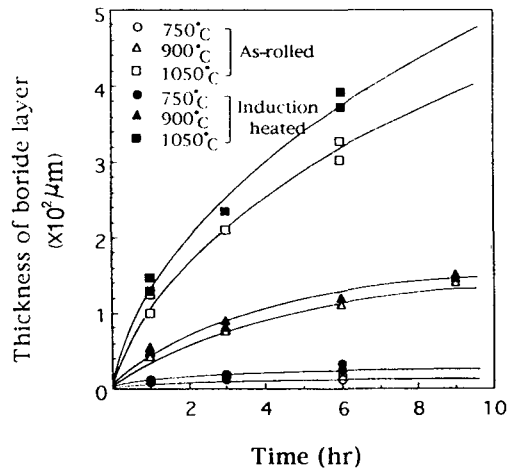


Fig. 1 Relation between temperature and thickness of the boronized microalloyed steel

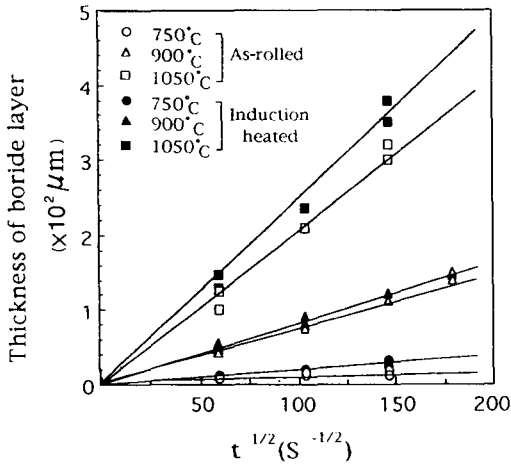


Fig. 2 Relation between boronizing temperatures and times of the boronized microalloyed steel

하고 있음을 알 수 있다. 이와같은 직선관계는 新井등에 의해서도 보고되었다.¹²⁾

$$d = kt^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

여기에서 k는 층성장속의 속도상수이다.

그리고 X-Y 합금중에 표면에서 Z원소가 확산하여 합금중의 Y원소와 반응하여 YZ화합물층을 형성한다고 하자. 이때 X-Y합금중에서 YZ의 용해도는 작고, YZ가 전부 석출하여 두께의 화합물상을 형성한다고 가정한다. 이때 합금내부에서의 Y원소의 농도를 C_y, 합금표면에서의 Z원소의 농도를 Z_s, 비례정수를 ν, 그리고 t=0일 때는 σ=0 이므로 σ와 t의 사이에는 다음 (2)식의 관계가 성립한다.

$$\delta = (2Z_s D_{YZ} / \nu C_y)^{1/2} \cdot t^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

그리고 (2Z_s/νC_y)^{1/2}의 값은 본 실험조건에서 거의 일정하므로 화합물상의 두께와 t^{1/2}사이에는 직선관계가 존재하며 그 직선의 기울기의 크기는 YZ층 내에서의 상호확산계수 D_{YZ}의 제곱근에 비례하는 것이 된다. 이때 D_{YZ}는 YZ층 중에서는 농도의존성이 없이 일정하다고 가정한다.

본 실험에서 비조질강의 표면에 형성된 붕화물의 경우 Photo. 2의 결과로부터 알 수 있듯이 대부분 Fe붕화물이기 때문에 지금까지 설명한 가정을 충분히 만족하고 있다고 할 수 있다. 그러므로 식(1)의 k의 크기로부터 비조질강 표면에 형성된 붕화물층내에서의 상호확산계수(D)의 크고 작음도 간접적으로 유추할 수 있다. Fig. 2로부터 본 실험에서 침봉처리 온도가 가장 낮은 750°C에서는 기울기 k가 가장 작아서 비조질강 표면에 형성된 붕화물층 중에서의 Boron의 확산이 고온에서 보다 용이하지 않음을 알 수 있다. 그리고 식(1)의 붕화물층 성장속도상수 k의 제곱 k²을 K라고 하면, K는 확산계수의 차원(m²·s⁻¹)을 가지기 때문에 그 온도의존성은 Arrhenius 식에 의해 (3)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \dots \dots \dots (3)$$

이때 Q는 붕화물층 형성을 위한 활성화에너지에 해당한다.

Fig. 3은 parameter K의 대수 ln K와 1/T과의 관계를 나타낸 것이다. 이들 사이에는 직선관계가 성립하며 식(3)을 이용하여 실험온도 범위에서의 직선의 기울기 값으로부터 구한 비조질강에 대한 붕화물층 형성을 위한 활성화에너지는 Table 2

Table. 2 Activation energies for formation of the borides

steel	SM20C	SM20C(carb)	Microalloyed steel	Microalloyed steel(induction)
Activation Energy(kJ/mol)	175	222	254	197

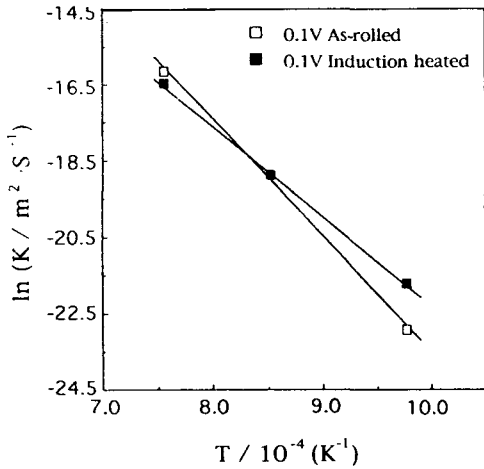


Fig. 3 Arrhenius plot of parabolic growth constant in boronizing

에 나타낸 바와 같이 254kJ/mol이다.

또한 침봉층 생성속도에 미치는 고주파 표면경화의 영향을 조사하기 위해 시편표면을 먼저 고주파 경화 한 후 침봉처리한 결과, Fig. 1, 2에 나타낸 바와 같이 고주파 표면경화한 경우가 다소 침봉속도가 증가하였다. 이와 같은 현상을 나타내는 것은 고주파 담금질에 의해서 표면층의 전위밀도가 내부 조직에 비해서 상당히 높기 때문에 전위의 터널효과에 의해서 Boron의 확산이 촉진되었기 때문이라 사려된다. 그리고 또 하나의 원인은 고주파 담금질에 의해 미세해진 결정입도 때문에 증가된 입계를 따라 Boron이 쉽게 이동할 수 있었기 때문이라고 생각된다. 실제로 비조질강은 바나듐 탄질화물의 입자미세화 효과로 결정입도가 ASTM No.7이며 고주파 담금질한 것은 모두 ASTM No.9 10으로 더욱 미세하였다.

3. 3 단면경도 분포변화

Fig. 4, 5는 승온속도 450°C/hr로 가열하여 유지온도 900°C에서 1시간, 3시간, 6시간 열처리한 후 급냉하였을 때의 단면경도분포 변화를 나타낸 것이다. 침봉시간의 증가에 따라 붕화물층 깊이가 증가하고 있으나 붕화물층의 최고 경도값은 대략 HV 1300정도의 값을 나타내었다.

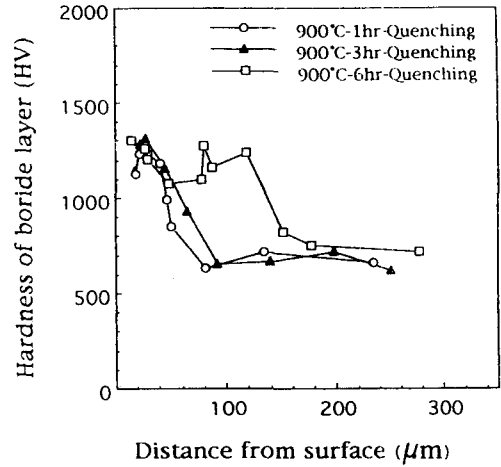


Fig. 4 Hardness profiles of boride layer for as-rolled microalloyed steel at 900°C for various time

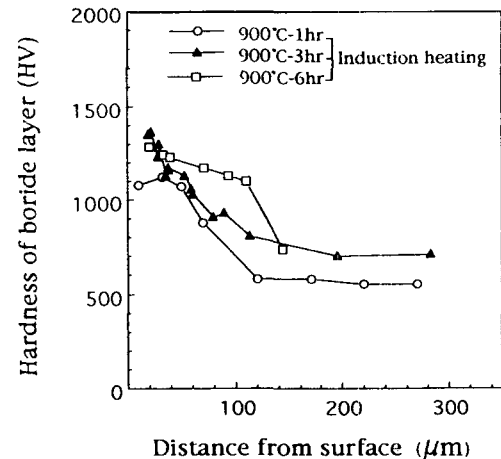


Fig. 5 Hardness profiles of boride layer for induction heated microalloyed steel at 900°C for various time

Fig. 6은 750°C, 900°C, 1050°C에서 각각 3시간 침봉처리하여 그 단면경도분포를 나타낸 것으로 1050°C에서 침봉처리한 것이 붕화물층 깊이가 가장 깊다. 그리고 750°C에서 3시간 동안 침봉처리했을 때는 처리온도가 낮기 때문에 표면에 가까운 부분만 붕화되어 얇은 붕화층을 형성하고 있기 때문에 최표면층의 단면경도 측정이 불가능하였다. 기조직상태는 750°C일 때는 아직 붕화물층이 깊

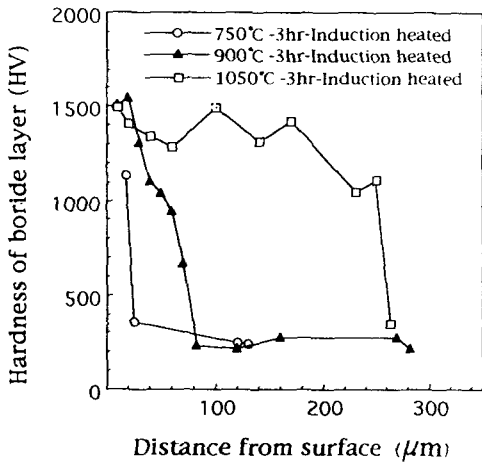


Fig. 6 Hardness profiles of boride layer for microalloyed steel at various temperature for 3hr

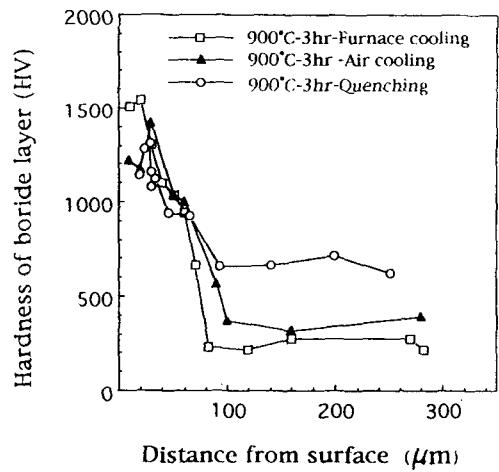


Fig. 7 Hardness profiles of boride layer for as-rolled microalloyed steel at 900°C for various cooling rate

지 않고 비조질강의 원래 조직과 거의 유사한 조직이나 900°C로 온도가 상승하면서 봉화물층과 이웃하는 기지조직이 Pearlite화되고 탄질화물의 재결정 억제효과가 없어지기 시작하므로 결정립이 상당히 조대화되었다. 그리고 1050°C에서 3시간 침봉했을때는 봉화물층의 깊이도 대단히 깊어졌고 결정립도 상당히 조대화되었다. 또한 처리온도가 상승할수록 봉화물 침상정의 날카로운 끝부분이 점점 무디어져감을 알 수 있다.

900°C, 3시간 침봉처리 한 후 냉각방법에 따른 단면 경도 분포의 변화와 조직변화를 조사하였다. 냉각방식은 수냉, 공냉, 노냉을 선택하였으며 실험 결과 단면경도 분포변화를 Fig. 7에 나타내었다. 봉화물층의 경도와 조직에는 거의 차이가 없었으며 단지 수냉한 경우의 내부 기지조직이 마르텐사이트화 되어 내부경도가 높았으나, 공냉이나 노냉한 경우는 퍼얼라이트와 페라이트조직으로 내부 기지경도가 낮았다.

Fig. 8은 침봉처리에 의해서 형성된 봉화물층이 어느 정도의 내고온산화성을 나타내는지 확인하기 위해서 침봉처리하지 않은 비조질강 시편(8mm×6mm)과, 침봉처리한 비조질강 시편을 대기분위에서 800°C, 900°C, 1000°C로 가열하여 산화에 따

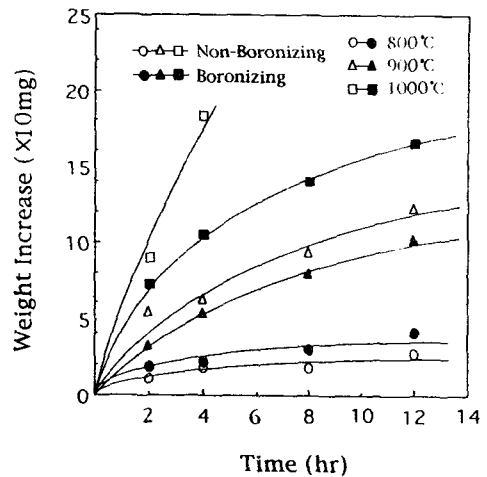


Fig. 8 Weight increase at temperature during the test for high temperature oxidation of the boronized microalloyed steel

른 시편의 무게증가를 시간에 따라 측정한 것이다.

Fig. 8의 결과로부터 800°C에서는 침봉처리한 시편의 경우가 대기 분위기중 내고온산화성이 뛰어나다고 할 수 있다. 이것은 시편표면에 산화물층($Fe_2O_3 \cdot B_2O_3$)이 생성되어 대기로부터의 산소확산을 막아주기 때문이다. 그러나 900°C 이상에서의 결과를 보면 침봉처리하지 않은 시편에 비해 침봉처리한 시편의 내고온산화성이 떨어지고 있다. 이

것은 고온에서 침봉처리하지 않은 시편은 산화피막이 보호막 역할을 하지만 고온에서 침봉처리한 시편의 표면에 생성된 산화피막은 기저와의 열팽창계수의 차이에 의해서 산화피막층에 미세한 균열이 생성되어 산소의 공급이 원활하게 되었기 때문이라 사려된다. 그리고 1000℃에서는 내고온산화성이 더욱 심하게 떨어지고 있음을 볼 수 있으며, 침봉처리한 시편을 8시간이상 가열했을 때는 표면의 산화피막이 두터워져 박리되기 시작하였다.

3. 4 내식성 평가

그리고 1050℃에서 3시간 침봉처리후 노냉한 시편에 대하여 내식성을 조사하였다. 비조질강에 침봉처리한 시편과 침봉처리 하지않은 시편을 각각 20% H₂SO₄, 20% HNO₃, 20% HCl용액에 일정시간 침적한 후 세정하고, 드라이어로 강제건조한 뒤 무게변화를 전자저울로 측정하였다. 실험은 25℃ 상온에서 행하였으며 실험결과를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9로부터 알 수 있는 바와 같이 20% H₂SO₄에서 24시간동안 침지시켰을 때 침봉처리하지 않은 시편의 경우는 약 7mg의 부식에 의한 무게감량이

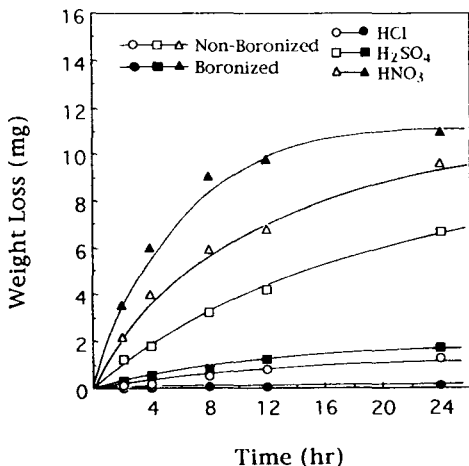


Fig. 9 Weight loss of the boronized microalloyed steel during the test for corrosion resistance in acid solution

있었으나 붕화물층을 형성시킨 시편의 경우는 약 1.7mg 정도의 무게감량이 나타났으므로 20% H₂SO₄ 용액에 대해서는 침봉처리한 시편의 내식성이 약 4.6배 증가하였다. 20% HCl 용액속에 대하여서는 침봉처리하지 않은 시편을 24시간 침적했을 때 1.25mg의 무게감량이 나타났으나 침봉처리한 시편의 경우는 거의 무게감량이 없었다. 그러므로 특히 HCl 용액에 대해서는 침봉처리한 시편의 내식성이 더욱 우수함을 알 수 있다. 그러나 20% HNO₃ 용액에 대해서는 침봉처리한 시편의 내식성이 오히려 침봉처리하지 않은 시편에 대한 내식성보다 떨어짐을 알 수 있었다. 그리고 모든 산용액에 대한 용해속도가 침지 초기에 비해서 시간에 따라서 감소하고 있는 것은 시편표면에 잔류하는 부식생성물이 부식용액의 공급을 방해하는 것이 주된 요인이라고 사려된다.

4. 결 론

Paste 침봉법에 의해 비조질강 표면에 붕화물층을 형성시킬때 붕화물층 형성거동과 단면경도, 내고온산화성, 내식성등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 비조질강을 침봉처리했을 때 표면에 HV=1200~1500 정도의 높은 경도를 나타내는 치상조직(tooth structure)을 한 붕화물층이 얻어졌다. 그리고 붕화물층 자체의 최대 경도값은 처리시간, 온도, 냉각방식에 무관하게 거의 일정한 값을 나타내었다.

2) 침봉처리시간과 생성붕화물층 두께 사이에는 포물선법칙이 성립하며 붕화물층 생성 활성화에너지는 254kJ/mol이었다. 그리고 고주파 경화한 시편에 대한 붕화물층 생성의 활성화에너지는 197kJ/mol이었다.

3) 900℃이하의 온도에서 형성된 붕화물층은 Fe₂B상만으로 이루어져 있으나 1050℃에서 형성

된 붕화물층은 FeB상과 Fe₂B상으로 이루어진 층상붕화물이 얻어졌다.

4) 붕화물층의 내산성은 20% HCl > 20% H₂SO₄ > 20% HNO₃ 수용액의 순으로 강하게 나타났다.

5) 내고온산화성은 대기분위기에서 800℃까지는 침봉처리한 것이 우수하였으나 900℃이상에서는 오히려 침봉처리한 시편의 내고온 산화성이 떨어졌다.

후 기

본 연구는 1993년도 포항종합제철 주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. N. Tsipas, J. Rus : J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 118-120
2. H. Kunst : Kunststoffe 62, 11(1972) 726-730
3. H-J. Hunger and G. Trute : Heat Treatment of Metals, 2 (1994) 31-39
4. B. I. Beresnev, L. V. Loladze and B. M. Efros : Izvestiya Vysshikh zavedenii, Chernaya Metallurgiya, 8 (1991) 103-105
5. 片桐 : 日本金屬會誌, 32(1968), 1025-1028
6. 河上 護, 遠藤 士 : 熱鍛造 と 熱處理, 12 (1993) 37-40
7. Sanctis De M, Paganini L, Solina A, Palombarini G and Sambogna G : Proceedings of the 5th international Symposium on Material science, Risoe (1984) 483-488
8. Teneva D. and Japarakov M : Journal of the Less-Common Metals, 117 (1986) 369-373
9. Pr mmer R. and Pfeiffer W : Journal of the Less-Common Metals, 117 (1986) 411-414
10. M. E. Nicholson : Trans, Met. Soc. AIME, 209 (1957) 1
11. A. Bloyce, P. A. Dearnley and T. Bell : First International Conference on Surface Engineering, Brighton (1986)
12. 新井, 裕, 小松 : 日本金屬會誌, 38(1974), 949-959