

열간공구강 STD61의 이온질화 특성과 재가열에 의한 경도와 조직의 변화

전 해 동

마스터 컴퍼니

The Effect of Ion-Nitriding & Subsequent Reheating on
 Hardness and Microstructure of Hot work Tool Steel (STD 61)

H. D. CHUN

Research Institute Master Company

1919-18 Songhyun-dong, Dalseo-gu, Taegu 705-039

ABSTRACT

It has been investigated that the ion nitriding effects of a STD61 steel in various time conditions of 3 to 9 hours, and the microstructure of compound and diffusion layers of the ion nitrided specimen for 6 hours and subsequently reheated for 1 hour at various temperatures of 400~800℃

As the nitriding time increased, the thickness of compound and diffusion layers was increased, but the hardness of surface was not considerably increased (Max Hv=1045 at 9hrs). Some of the nitrogen was denitrided out of the surfac and diffused into the core, and also the oxides (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) were formed on the surface of the specimen during reheating.

The compound layer was partially decomposed at about 600℃ but the diffusion layer was increased up to 800℃. With increasing reheated temperture, the hardness of the surface was decreased, whereas the hardness depth of diffusion layer (0.25mm) was increased up to 600℃ more than that of ion nitrided (0.18mm). The blend-heat treated STD61 steel by ion nitriding is therefore expected to hold on the characteristics of ion nitriding up to 600℃.

1. 서 론

철강부품 사용시 인성, 경도, 강도, 내마모성, 내피

로성, 내열성 등을 향상시키기 위해 퀴칭, 템퍼링, 표
면경화 또는 몇 가지 열처리법을 순차적으로 또는 동
시에 처리하는 복합열처리법을 시행하여 그 열처리법

특유의 기계적성질 부여 및 수명을 향상시키는 것이 바람직하다. 복합열처리는 켈칭 템퍼링 후 고주파처리, 켈칭 템퍼링후 질화처리, 질화처리후 산화처리 등 여러 가지 방법이 연구 개발, 적용되고 있다¹⁻⁹⁾.

표면경화를 위한 질화처리에는 염욕질화, 가스질화, 이온질화 등 여러 종류의 처리가 있으나 최근 연구개발 및 적용되고 있는 이온질화 처리법은^{7,9,10)} 다른 질화법에 비해 질화가 어려운 강종에도 질화의 특성을 부여할 수 있고, 처리속도도 빠르며, 적용온도 범위도 400~600℃로 넓을 뿐만 아니라 시간과 압모니아 가스를 사용하는 염욕과 가스질화법에 비해 공해가 없으며, 부품표면에 생성되는 화합물층의 조절이 용이하다. 특히 알루미늄(Al), 크롬(Cr)과 같이 질소(N)와의 결합력이 철(Fe)보다 현저하게 큰 원소가 모재에 존재하면 질화물 생성이 쉽기 때문에 경도 및 내마모성이 아주 높아진다.^{11,12,13)}

표면경화를 이용한 복합열처리법 중 열간공구강 STD61을 켈칭, 템퍼링하여 모재의 인장강도 및 경도를 향상시킨 후 질화처리법으로 표면에 질화층을 생성시키므로 부품 내부의 높은 인장강도와 표면의 내마모성, 내피로성, 내열성을^{7,10,11)} 향상시켜 열간금형으로 많이 사용하고 있다. 그러나 열간 단조금형의 표면은 사용중에 가열된 가공물과 접촉함에 따라 온도가 상승하기 때문에 금형표면의 기계적 성질 변화가 예상된다. 또한 질화처리를 적용한 금형에 있어서 강의 종류, 적용되는 온도, 하중 등에 따라 표면의 질화 생성물의 변화정도도 차이가 있다고 예상된다. 표면에 생성된 이러한 질화물들은 합금성분에 따라 질화물의 형태가 다르겠지만 일정온도로 가열 및 시간을 증가함에 따라 분해될 뿐 아니라 외부로 질소가 방출되고 동시에 내부로 확산이 됨에 따라 생성된 질화물의 특성과 기계적 성질이 소멸된다고 보고되고 있다.^{14,15)}

따라서 본 연구는 최근 열간금형으로 많이 사용하고 있는 STD61강을 소재로 얇은 질화층을 충격적인 하중으로부터 지지하기 위하여 켈칭, 템퍼링으로 모재를 경화시킨 후 이온질화처리하는 복합열처리 공정을 적용하였다. 즉 표면에 Fe-N계 화합물층과 확산층을 생

성시키고, 또 이온질화처리 시간을 변화시켜 열간 공구강의 질화특성을 관찰하고, 이렇게 처리된 강을 일정시간(1hr)에서 400~800℃로 온도를 변화시켜 재가열함으로써 특정온도에서 화합물, 확산층 및 기계적 성질이 어떻게 변화할 것인가를 조사하여 복합 열처리된 열간금형을 공업적으로 사용시 금형 수명의 연장 및 예측할 수 있는 자료를 얻는 데 그 목적이 있다. 이를 위해 이온질화 처리한 강과 이온질화 처리후 재가열한 강에 형성된 경화층을 미소경도계와 현미경, X-ray 및 EPMA로 경도, 경화깊이, 조직검사, 질화물의 구조, 표면층의 질소의 농도 분포 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시료의 준비

본 연구를 수행하기 위해 제작한 시료는 공업용 열간공구강인 STD61을 시중에서 구입하여 사용하였다. Table 1은 STD61의 화학조성을 나타내었다. 시편제작은 환봉을 10φ×100mm로 기계가공하여 켈칭, 템퍼링 하였으며 균일한 질화와 아크발생을 최소화하기 위해 시편 표면을 연마지(#1500)로 연마한 후 트리클로로에틸렌(trichloroethylene)으로 불순물을 제거하였다.

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

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
0.39	1.11	0.42	0.02	0.02	5.10	1.23	1.10

2.2 열처리

2.2.1 켈칭 및 템퍼링

금형으로서 갖추어야 할 기계적 성질을 부여하기 위해 10⁻² torr까지 감압한 진공로를 이용하여 1025℃까지 가열후 15min을 유지한 다음 N₂가스로 냉각하였다. 인성을 부여하기 위해 통상적인 방법에 따라 550℃에서 40min을 유지후 공기중에 냉각시켰으며 같은 방법으로 3회 반복 템퍼링 하였다.

2.2.2 이온질화처리

이온질화 장치는 N.D.K.에서 제작한 DC타입으로서 전처리가 완전히 끝난 시편을 로내 음극대 위에 놓고 로내압력을 천천히 10^{-2} torr 이하로 감압하고, N_2-H_2 혼합가스를 체적비 50:50으로 하여 로내로 주입한 다음 가스압력을 8 torr, 전압을 425~475V, 전류를 80~100mA의 조건하에서 이온질화 처리하였다. 처리온도는 520℃로 일정하게 하였으며, 처리 시간은 3, 6, 9시간으로 변화를 주었다.

2.2.3 재가열

내열성 및 어떤 온도에서 화합물층이나 확산층이 변화를 일으키는가를 알아보기 위해 관상 전기로를 사용, 소정의 온도로 유지한 다음 시편을 관상로 중앙에 장입한 후 대기중에서 처리하였으며, 냉각은 공랭하였다. 가열온도는 Table 2와 같은 조건으로 변화를 주었고 시간은 각 온도에서 1시간으로 일정하게 하였다.

Table 2 Condition of Ion Nitriding and Reheating

Specimen	Condition	Temp.	Time	Cooling method
A	Ion nitriding	520℃	6hrs	A.C. (Air Cooling)
B	Reheating	400℃	1hr	A.C.
C	Reheating	500℃	1hr	A.C.
D	Reheating	600℃	1hr	A.C.
E	Reheating	700℃	1hr	A.C.
F	Reheating	800℃	1hr	A.C.

2.2.4 질화층의 경도측정 및 조직검사

시료의 미세조직을 조사하기 위해 수직방향으로 시편을 절단하고 Nital 5% 용액으로 6~7초 동안 부식시킨 후 광학현미경으로 화합물층의 확산층 조직을 관찰하였다. 시편제작시 화합물층이 박리소실되기 쉬우므로 세심한 주의를 기울였다. 경도분포는 미소경도시험기를 이용하여 하중 100g으로 측정하였으며 화합물층이 μm 단위로 극히 얇기 때문에 3회 측정하여 그 값의 평균치를 얻었다.

2.2.5 질화층의 X선 회절검사 및 질소 농도분석

이온질화처리된 질화층의 상과 재가열 후의 상의 변화를 관찰하기 위해 Mo-K α 선을 사용하여 X선 회절시험과 EPMA를 이용하여 질화층의 단면에 대하여 표면에서 중심방향으로 질소의 농도분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 질화처리 시간에 따른 표면층의 변화

3.1.1 경도

모재의 경도가 약 Hv 570 되는 열간 공구강 STD61을 가스 혼합 체적비 N_2 50%- H_2 50%, 가스압력을 8torr, 질화온도를 520℃로 일정하게 하고 시간을 3, 6, 9시간으로 증가시킨 경우, 화합물 및 확산층 깊이에 영향을 미치는 질화시간에 따른 경도값을 Fig. 1에 나타내었다.

이온질화처리한 시편의 표면에서 깊이 방향의 경도 변화로서 3시간 처리하였을 때 표면경도는 약 Hv1010으로, 6시간 처리하였을 때 약 Hv1040으로, 9시간 처리하였을 때 약 Hv1045로 나타났다. 처리 시간에

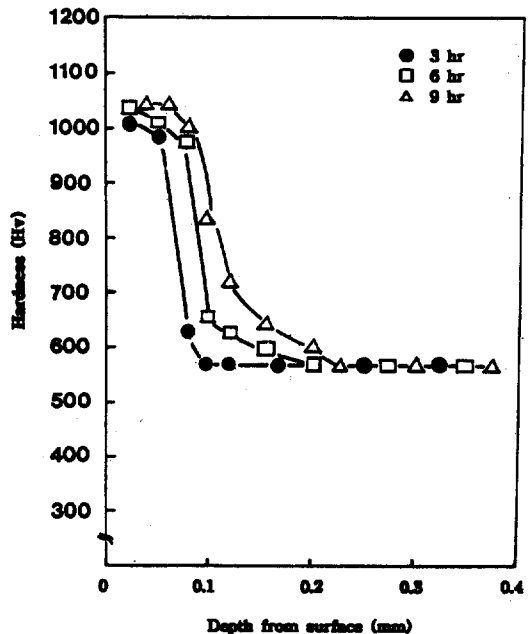


Fig. 1 Hardness profiles of ion nitrided STD61 steel at 520℃ for various time

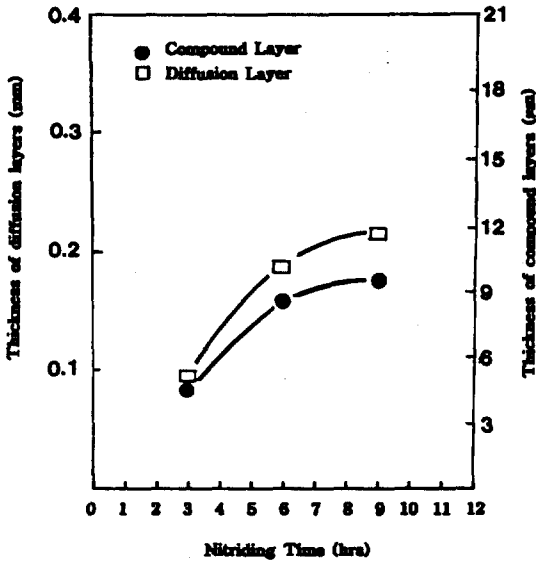


Fig. 2 Effect of nitriding time on the thicknesses of compound and diffusion layer produced on the STD61 steel ion nitrided in N₂50%+H₂50% mixture gas at 520°C

다른 표면층의 경도변화는 큰 차이가 없었다. 이온질화 처리시 표면층의 경도변화는 질화온도, 가스의 혼합비, 모재의 화학성분에 따라 변화한다고 보고되고 있다.¹⁴⁻¹⁷⁾

Fig. 2는 질화시간의 변화에 따른 확산층의 두께 및 깊이를 나타내고 있으며 화합물층의 두께는 3시간 질화시 5 μ m에서 6시간 질화시 8 μ m, 9시간 질화시 10 μ m로 증가하였으며 확산층의 경화깊이는 3시간 질화시 0.12mm에서 6시간 질화시 0.18mm, 9시간 질화시 0.21mm로 증가하였다. 확산층은 모재의 경도보다 Hv30 이상의 증가를 나타내는 깊이로 정의하였다.

이온질화층 두께에 대한 실험식이 Dakai¹⁸⁾, Jack¹⁹⁾ 등에 의해 발표되었으며, 이들 식에 의하면 질화층 두께는 시간의 제곱근에 비례함을 나타낸다. Jack은 경도변화에 영향을 주는 여러가지 변수를 적용시켜 아래와 같은 실험식(1)을 발표하였다.

$$d = (2NDt/RX)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 d는 확산층의 두께, N은 표면의 질소농도

(at.%), X는 모재합금원소의 농도(at.%), R은 질화물에서의 질소와 합금원소의 비, D는 페라이트내에서 질소의 확산계수, t는 질화시간이다.

질화층의 두께는 분위기중의 N₂량과 처리시간의 증가에 따라 두꺼워진다고 보고되어 있으며^{7,16,17)} 이와 같은 경향은 다른 강종에도 확인된다. 본 실험에서도 초기(3,6시간)에는 같은 경향을 나타낼 수 있으나 9시간 처리시에는 약간 둔화됨을 나타낸다. 이것은 표면의 질소 농도구배로 인해 초기단계에서 질화층이 크게 형성되지만 질소의 내부로의 확산과정에서 고용합금원소인 Cr, V 등과 질화물을 형성함으로 확산저지 효과가 증대되기 때문에²⁰⁾ 질화층의 두께 증가속도가 둔화된다고 생각한다.

3.1.2 현미경 조직

Photo 1은 N₂ 50%에서 6시간 이온질화처리한 시편의 표면조직 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 최외각 백색부분은 화합물층이며 흑색침상 부분은 확산층이다. 흑색침상부분을 지나서도 사진상에는 잘 나타나지 않지만 일부 확산층이 존재하며 그 다음은 모재부분의 조직이다.

高瀬孝夫 등^{7,21)}에 의하면 백색 화합물층은 질소 함량이 50% 이상의 경우에는 ϵ -Fe₂3N과 γ -Fe₄N 상의 혼합상이 나타나고, 50% 이하의 경우에는 γ 단상

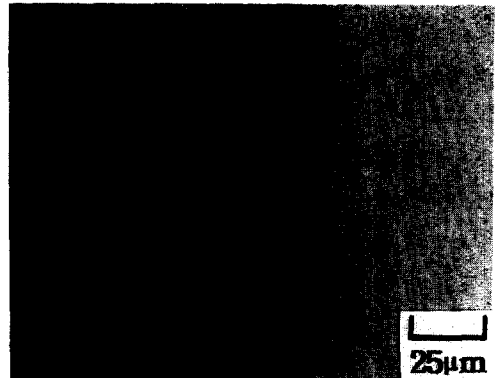


Photo 1 Microstructure of STD61 steel ion nitrided at 520°C for 6hrs and then air cooled

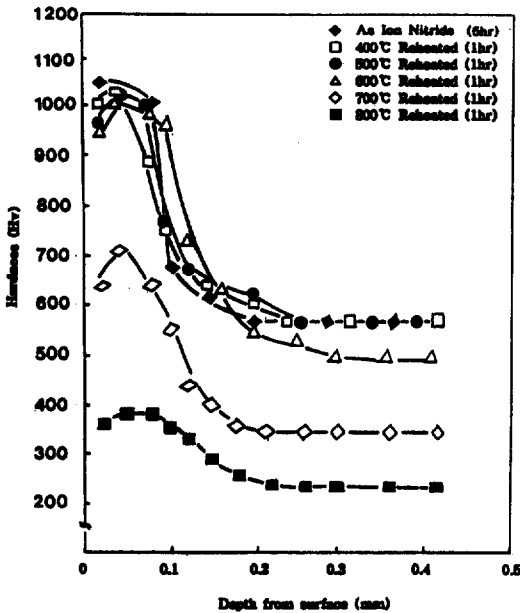


Fig. 3 Hardness profiles of STD61 ion nitrided at 520°C for 6hrs and then reheated at various temperatures for 1hr

이 나타난다고 보고되고 있다. Fig. 4 a)에서 보는 바와 같이 X선 회절 결과 STD61강의 이온질화된 표면은 ϵ -Fe₂₋₃N, γ -Fe₄N 화합물로 구성된 혼합상임을 알 수 있다.

음극 스퍼터링 및 질소의 이온화에 의해 표면의 활성화가 질화를 촉진시킬 뿐 아니라 피처리물 표면에서 Fe원소가 방출되어 질소이온과 결합하고 모재표면상에 용착한 풍부한 FeN은 최외층에서 질소이온이 현저하게 확산되며, FeN은 $Fe_2N + N^0 \rightarrow Fe_3N + N^0 \rightarrow Fe_4N + N^0$ 형태로 치밀한 백색 화합물층을 형성하여 N⁰는 내부로 확산된다고 보고되고 있다¹²⁾. Fig. 5 a)의 질화층의 질소농도 분석 결과 표면 화합물층의 질소농도가 높고 확산층에는 감소하는 경향으로 보아 조직사진과도 잘 일치한다.

확산층의 최외각부위에 생성된 침상석출물은 질화 후 공랭으로 인하여 γ -Fe₄N으로 석출^{12,22)}되었고, 백색 갈매기상은 표면화합물층을 생성시키기도 남은 과잉의 질소가 내부로 확산하던중 질화물형성원소인

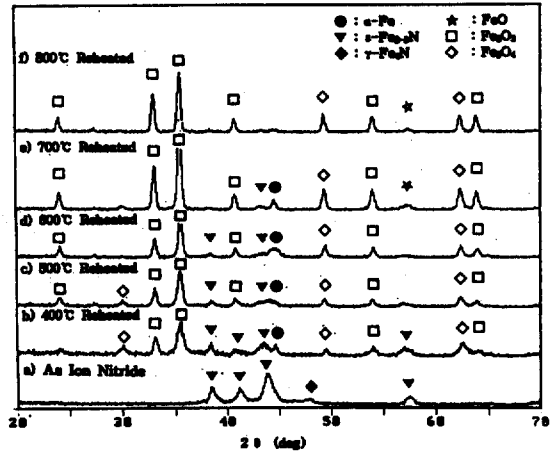


Fig. 4 X-ray diffraction patterns obtained on the surfaces of STD61 steel ion nitrided at 520°C for 6hrs and then reheated at various temperature for 1hr

Cr과 화합하여 Cr질화물을 만들기 때문에 생성^{8,12)}된 것으로 생각된다.

내부확산층은 Cr, Al, V, Ti, Mo, W 등과 같이 모재의 합금원소와 질소가 결합하여 미세하고 강한 질화물이 기지에 석출되어 격자간 비틀림을 일으켜 높은 경도값을 나타내며, 질화물형성 원소가 많으면 많을수록 더욱더 높은 경도를 나타낸다고 보고되어 있다^{7,23)}. 본 실험에서도 확산층의 경도가 Hv700에서 950으로 높고, STD61의 합금성분이 질화물 형성에 결합하기 쉬운 Cr, Mo, V가 존재하므로 확산층에는 Cr₂N, CrN, Mo₂N, VN 등이 존재하는 것으로 생각된다.¹²⁾

3.2 재가열에 따른 질화생성층의 변화

3.2.1 경도

열간공구강인 STD61을 6시간 이온질화처리된 시편을 Table 2와 같은 조건의 온도로 각각 유지된 관상로에 시편을 장입하는 방법으로 재가열하고 일정시간(1hr) 동안 각 온도에서 유지하였으며, 실제 산업 현장에서와 같은 조건으로 하기 위해 노내 분위기를 대기 중에서, 냉각방법은 공랭으로 하였다. 이온질화처리와 재가열시 경도를 비교하고 각각 재가열처리 온도에서의 경도분포를 나타낸 것이 Fig. 3이다.

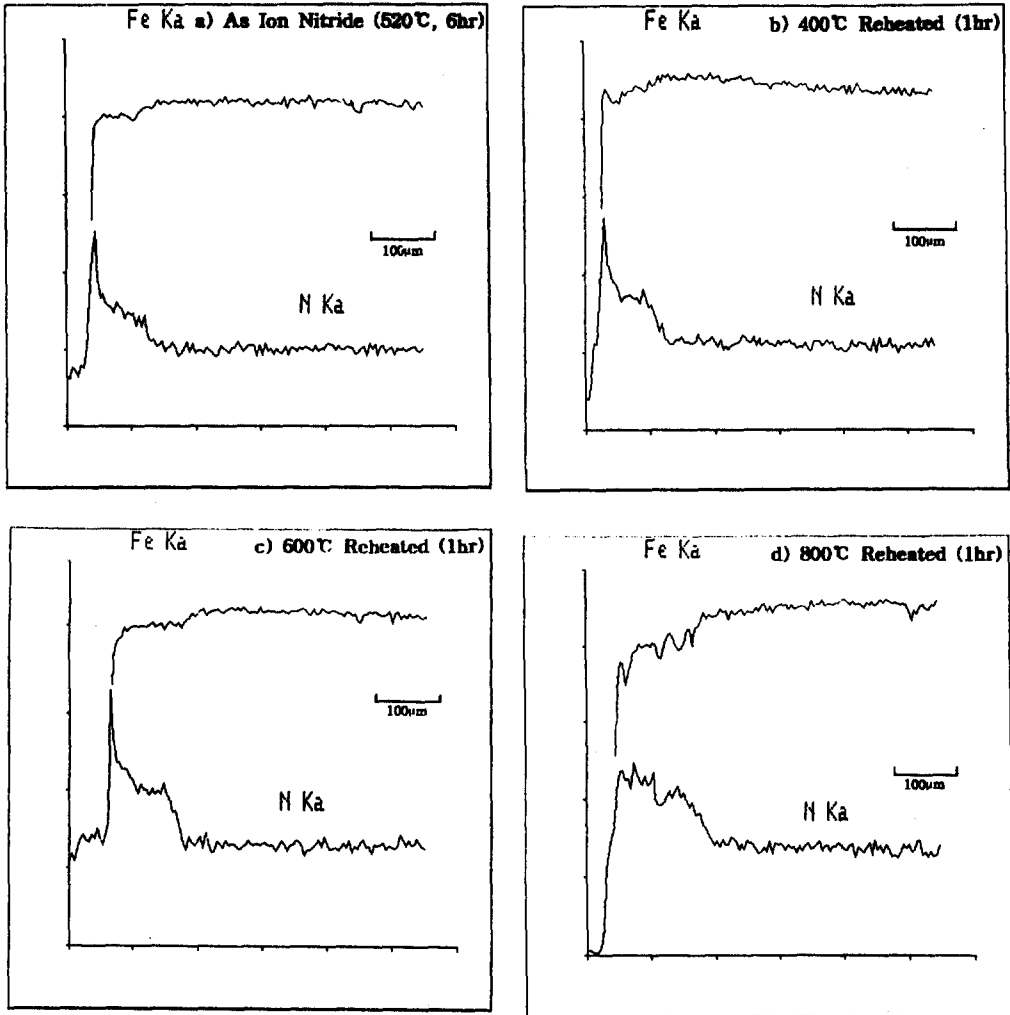


Fig. 5 Results of line analysis of $NK\alpha$ on ion nitrided STD61 steel and then reheated at various temperatures for 1hr

여기에서 볼 수 있듯이 표면경도는 이온질화처리
 의 경우 Hv1040인 데 비해 B조건으로 가열한 것은
 Hv1000으로 감소하였으나 0.05mm 지점에서는 상승
 하는 경향을 보였으며, 확산층의 경화깊이는 0.19mm
 로 증가하였고, C조건의 경우도 마찬가지로 경향으로
 표면경도 Hv960, 경화층 깊이는 0.2mm로 증가하였
 다. D조건에서는 표면경도값이 Hv930으로 감소하나
 확산층의 경화깊이는 0.25mm로 많이 증가하였다. E와
 F조건의 경우는 표면경도와 모재의 경도가 재가열에

의해 많은 감소를 보였으나 모재경도보다 최고경도값
 이 약 Hv290, 210 정도 높게 나타났다. 전체적으로
 비교해 볼 때 약 600°C 이상의 온도에서부터 경도값이
 이온질화시보다 많이 감소하는 경향을 보였으며 경화
 층깊이도 마찬가지로 경향을 보였다. 이것은 화합물층의
 질소농도의 감소, 화합물의 분해와 격자위틀림(Strain)
 의 해소, 질화물 분해 및 질소의 고용경화, 질소농도
 의 내부로 확산에 기인한 것으로 생각되며^{24,25)}, Fig.
 5 b), c), d)의 재가열에 따른 질소농도 분석 결과와

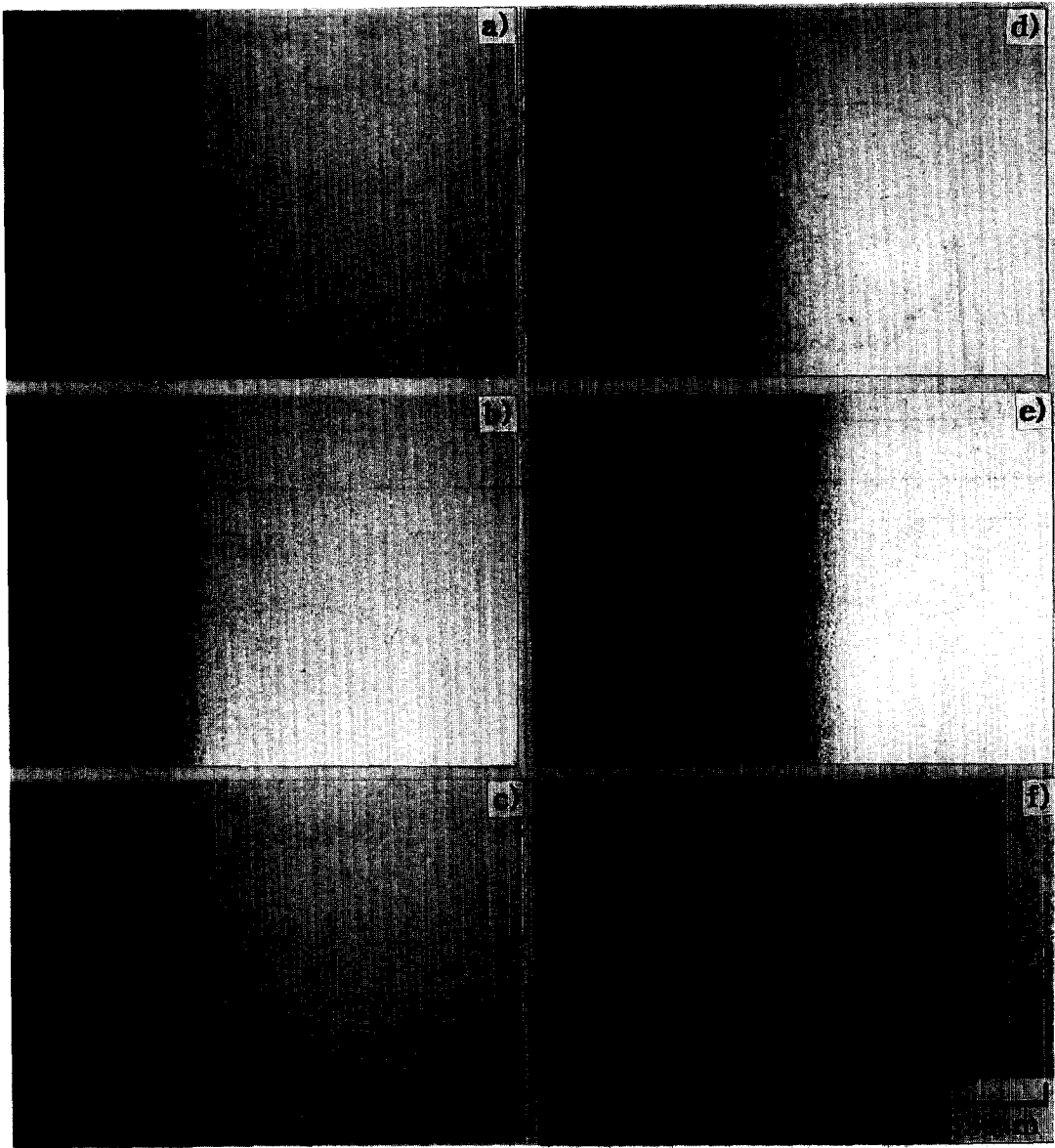


Photo 2 Microstructures of STD61 steel ion nitrided at 520°C for 6hrs, reheated in air for 1hr and air cooled
 a) ion nitriding b) reheated at 400°C c) reheated at 500°C
 d) reheated at 600°C e) reheated at 700°C f) reheated at 800°C

일치하는 경향을 나타낸다. 700°C부터는 급격한 표면 경도의 감소와 경화층 깊이도 감소하였다. 따라서 약 600°C 이상의 온도에서는 이온질화층의 경도가 급격히 감소하는 변화를 예상할 수 있다.

3.2.2 현미경 조직

Photo 2는 각 온도에서 재가열한 현미경조직 사진으로서 B 및 C조건으로 재가열한 b), c)의 경우 이온질화처리한 a)와 비교할 때 조직의 변화는 거의 없지

만 화합물층 분해로 두께가 점점 감소하는 반면 확산층은 증가하였다. D조건으로 재가열한 d)의 경우는 화합물층은 일부 분해되어 없어지고 확산층 조직의 조대화 및 층이 깊게 진행됨으로써 이 온도에서 급격히 질화층이 변화함을 알 수 있다. 이것은 대기중에서 가열하였기 때문에 노내의 산화성 분위기로 질소가 외부로 방출되면서 동시에 내부로 확산하기 때문에 화합물층의 질소 농도가 감소하는 것으로 생각되며^{19,15,26)} Fig. 5 b), c)의 질소농도 분석결과를 보아서 그 결과를 확인할 수 있다. e), f)의 경우 확산층의 깊이는 더욱더 증가함과 동시에 표면층의 산화물층도 증가하였다.

Fig. 4는 Photo 2와 같은 시편에 대한 X선 회절결과로서, a)의 경우 표면층에 ϵ -Fe_{2.3}N와 γ -Fe₄N 화합물로 구성됨에 비해 b)는 재가열로 인해 Fe₃O₄, Fe₂O₃가 검출되고 ϵ -Fe_{2.3}N, γ -Fe₄N 회절선의 강도가 감소하고 반면에 α -Fe가 검출되었다. 이것은 재가열 도중 산소와의 접촉으로 일부 표면에 산화물이 생성되었으며, 온도가 상승함(c, d)에 따라 ϵ -Fe_{2.3}N 회절선은 감소하고 Fe₂O₃, Fe₃O₄ α -Fe 회절선의 강도는 점점 증가함을 알 수 있다. e), f)에서는 새로운 산화물 FeO의 생성, 이미 존재한 산화물 회절강도가 증가하는 반면 ϵ -Fe_{2.3}N, ϵ -Fe의 회절 강도는 아주 감소하고 f)의 경우는 나타나지 않는다. 이것은 온도가 700℃에서 800℃로 상승함에 따라 표면에 존재하는 산화물층의 두께가 증가하기 때문으로 생각되며, Photo 2 e), f)의 결과와 잘 일치한다.

이러한 경도, 조직, X선 회절분석 결과로 볼 때 퀸칭, 템퍼링 후 이온질화를 이용, 복합열처리한 STD61은 퀸칭, 템퍼링처리만 한 것보다 실용적인 관점에서 내구성이 우수할 것으로 예상된다. 또 복합 열처리한 열간공구강을 일정시간(1hr) 재가열시 500℃까지는 화합물층 및 확산층이 큰 변화가 없고 600℃에서는 화합물층이 일부 분해되었지만 확산층의 경도 및 경화깊이가 증가한 것으로 볼 때 질화처리된 STD61강에서도 600℃까지는 이온질화의 특성이 유지될 것으로 생각된다. 그러나 그 이상의 온도인 700, 800℃

에서는 모재 및 질화층의 특성이 거의 유지되지 않기 때문에 이온질화를 이용, 복합열처리된 STD61의 사용시 주의해야 될 것으로 판단된다.

4. 결 론

공업용 열간공구강인 STD61에 대하여 퀸칭, 템퍼링 후 질화시간(3, 6, 9시간)을 변화시켜 이온질화하고 이온질화된(6시간) 강에 대해 일정시간(1시간), 재가열온도를 다르게(400, 500, 600, 700, 800℃) 하였을 때의 실험결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) 질화온도(520℃)를 일정하게 하고 질화시간(3, 6, 9시간)을 변화시켜 이온질화처리한 결과 이온질화처리된 강의 화합물층 및 확산층은 질화시간이 증가함에 따라 증가하였다.
- (2) 질화온도 520℃에서 3시간 이온질화처리된 강은 표면경도 Hv1010이며, 6시간인 경우 Hv1040, 9시간인 경우 Hv1045로 표면경도 값은 시간에 따라 크게 증가하지 않았다. 그러나 모재의 경도 Hv570에 비해 높게 나타났다.
- (3) 재가열온도가 증가함에 따라 표면층의 질소농도는 감소하고 화합물층은 600℃ 정도에서 일부 분해되었으며, 확산층 깊이 및 산화물층 두께는 증가하였다.
- (4) 이온질화처리된 STD61 강의 표면경도는 재가열함에 따라 감소하였으나 경화깊이는 600℃의 경우 0.25mm로 증가하였고, 확산층의 질화물도 침상으로 유지되었다.
- (5) 재가열 온도를 700, 800℃로 처리한 시편의 표면경도는 모재보다 Hv 수치로 290, 210 정도 높게 나타나지만 표면층의 급격한 질소농도 감소, 화합물층의 완전분해, 확산층 및 모재의 경도 감소로 볼 때 이온질화를 이용한 복합 열처리된 STD61강의 기계적 성질을 유지하기 위한 열적인 변화 한도는 600℃ 정도로 판단된다.

5. 후 기

본 연구는 영풍열처리 연구비 지원으로 수행되었으며, 권숙철 사장님을 비롯한 임직원 여러분에게 감사드립니다.

참고문헌

1. 横山浩二, 長友敏治: 宮崎縣 工業試驗場 研究報告, No.28 (1983) 1.
2. 岩野利彦: 日本金屬學會誌, 24 (1984) 142.
3. チセルス, ブロンン: 鑄鍛造と熱處理, (1987) 37.
4. 曹根匠, 網澤榮二: 熱處理, 27 (1987) 270.
5. 川崎卓二, 石井彌: 熱處理, 29 (1989) 311.
6. 技村瑞郎, 牧村 實, 梶川亨志, 今井孝一, 古都 敏, 國瀬 悟: クランシャフトのイオン軟窒化處理の研究, 日本熱處理技術協會, 19 (1978).
7. Norio Kanetake: International Seminar on Plasma Heat Treatment, pyc, France, (1987) 145.
8. 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.
9. 山中久彦: イオン窒化法, 日刊工業新聞社, (1076) 99.
10. Bell and Associates: The Heat Treating Source Book, American Sociaety for Metals, (1986) 132.
11. 小川喜代: 日本金屬學會會報, 6 (1979) 412.
12. 韓相旭: 鋼의 窒化技術, 알파, 13, 23, 26.
13. 岡本康治, 芋野兵衛, 松田三, 喜多 清: 熱處理, 20 (1980) 2.
14. 中澤洋二, 寺澤正男, 吉岡靖夫: 熱處理, 16 (1976) 82.
15. 高瀬教夫, 中村康彦, 田中浩一, 池永 勝: 熱處理, 16 (1976) 208.
16. 曹根 匠, 網澤榮二, 山中久彦: 熱處理, 17 (1977) 151.
17. 佐夕木敏美, 山田俊廣, 青柳 正久: 熱處理, 18 (1978) 130.
18. Chen Dakai, Li Ping-Shing: International Seminar on Plasma Heat Treatment pyc, France (1987) 101.
19. K.H. Jack and K.H. Jack: Chemical Metallurgy of Iron and Steels, Iron and Steel Institute, London, (1973).
20. J. Sycke and L. Spröge: on the Kinetics of Gaseous Nitrocarburising Process, Surface Engineering, Vol, 1 (1989).
21. 高瀬孝夫: 鐵と鋼, 66 (1982) 152.
22. G.R. Booker, J. Norbury and A.L. Sutton: Journal of the Iron and Steel Institute, 187, 3 (1957) 205.
23. 中里福和, 神原 進: 鐵と鋼, 68 (1982) 1274.
24. B. Edenhofer: Heat Treatment of Metals, 1 (1974) 59.
25. 千早正, 浦尾亮一, 吉岡振一郎: 日本金屬學會誌, 39 (1975) 156.
26. 安丸尙樹: 日本 金屬學會誌, 54 (1990) 877.