《기술자료》

마르에이징강의 열처리

정병호 · 김한군
부경대학교 재료공학부

Heat Treating of Maraging Steels

B. H. Jung and H. G. Kim
Division of Materials Science & Engineering, Pukyong National University

1. 머릿말

초고장력강인 마르에이징(Maraging)강은 저탄소(C≤0.03)의 Fe-Ni 마르텐사이트 기지에 석출경화성 합금원소를 고용하고 있기 때문에 시효(Aging)에 의하여 쉽게 금속간화합물이 석출됨으로써 강화된다. 이 강은 1958년경 미국의 INCO사에서 개발, 공업화되었는데, 초기에는 20%Ni, 25%Ni강이라 불리는 두 강종에 대하여 개발되었으나, 고강도에서의 취성문제로 인하여 통상적인 표준열처리외에 심냉처리나 중간소둔처리 등의 후속 열처리가 더 필요하였다. 그러나 다행히 고 Ni합금에서 Co나 Mo 등의 합금원소의 상호작용에 의하여 석출경화시 인성증가에 기여할 수 있다는데 착안하여 Ti 및 Al 함량을 다소 줄이는 대신에 Co와 Mo을 다량 첨가하고 Ni 함량을 18% 수준으로 줄임으로써 인성저하 및 응력부식 등의 문제를 개선하였고, 그 결과 1960년대 초에 18%Ni-Co-Mo-Ti계 마르에이징강이 상품화되기에 이르렀다. 마르에이징이란 명칭은 마르텐사이트를 시효하여 고강도가 얻어진다는 의미에서 붙여진 이름이다. 이 강의 특징은 고강도인데도 불구하고 고인성을 가지며, 또 가공성과 용접성이 우수하여 미국에서 최초로 로켓의 Motor case에 적용한 이래 최근 항공 · 우주분야, 해양, 원자력 분야 및 산업기계의 특수부품 등 그 용도가 급격히 신장하고 있다. 마르에이징강은 화학성분 및 강도수준에 따라 여러 종류가 있고 또 1970년대 말에서 1980년대 초에 개발된 Co를 함유하지 않은 강도 상품화 되었다. 이러한 강들은 열처리도 간단하여 최근은 주로 18%Ni 마르에이징강의 개발과 이의 물성 향상에 주력하고 있다.

본 자료는 18%Ni 마르에이징강의 물리야금학적 특성을 간단히 설명하고, 또 이 강의 열처리 방법과 이와 관련된 중요 사항들을 요약하였다.

2. 마르에이징강의 물리야금

마르에이징강은 고합금, 저탄소 Fe-Ni 래스 마르텐사이트로 볼 수 있으며, 소량이지만 중요한 Ti 원소를 함유하고 있다. 각 등급(Grade)에 따른 전형적인 조성은 Table 1과 같으며, 이들 강의 상변태는 그림 1에 나타낸 2개의 상태도로 설명될 수 있다. 그림 1의 (a)는 가열시 마르텐사이트에서 오스테나이트로 역변태되고, 냉각시는 오스테나이트에서 마르텐사이트로 변태되는 준안정 상태도이다. 그리고 그림 1의 (b)는 Ni함량이 높을 때 저온에서의 평형상은 오스테나이트와 페라이트임을 나타내는 평형상태도이다. 준안정 상태도는 오스테나이트화 온도 혹은 용체화 온도에서 냉각될때의 전형적인 거동을 보여주는데, 마르텐사이트가 오스테나이트로부터 변태하기 시작하는 온도인 Ms 온도까지는 상변태가 일어나지 않아 두꺼운 단면에서조차 냉각속도가 늦어도 완전한 마르텐사이트조직이 되기 때문에 경화능은 부족하지 않다. 마르에이징강에 함유된 합금원소들은 Ms 온도를 크게 변화시키지만 변태가 냉각속도에 무관하다는 특성은 바뀌지 않는다. Ni 이외에 존재하는 다른 합금원소들은 일반적으로 마르텐사이트의 변태 범위를 낮추는데, Co는 예외적으로 그 반대이다. 즉 Co의 역할중 하나는 Ms 온도를 높이는 것이데, 이러한 이유 때문에 실온에 냉각되기 전에 마르텐사이트로 완전한 변태가 일어나는 한 Ti 이나 Mo 등 Ms 온도를 낮추는 다른 합금원소들을 많이 첨가시킬 수 있다. 대부분 등급의 마르에이징강은 Ms 온도가 200~300°C이며 실

Table 1. 상업용 표준 마르에이징강의 공칭 화학조성

등급 (Grade)	Composition(a), wt%					
	Ni	Mo	Co	Ti	Al	Nb
18Ni(200)	18	3.3	8.5	0.2	0.1	-
18Ni(250)	18	5.0	8.5	0.4	0.1	-
18Ni(300)	18	5.0	9.0	0.7	0.1	-
18Ni(350)	18	4.2	12.5	1.6	0.1	-
18Ni(cast)	17	4.6	10.0	0.3	0.1	-
Co-free 18Ni(200)	18.5	3.0	-	0.7	0.1	-
Co-free 18Ni(250)	18.5	3.0	-	1.4	0.1	-
Low-Cobalt 18Ni(250)	18.5	2.6	2.0	1.2	0.1	0.1
Co-free 18Ni(300)	18.5	4.0	-	1.85	0.1	-

(a) 모든 등급의 강은 0.03%C 이하 함유함

온에서는 거의 완전한 마르텐사이트이다. 따라서 잔류 오스테나이트는 일반적으로 문제가 되지 않아 시효전에 냉각처리는 필요치 않다. 마르텐사이트는 보통 저탄소의 BCC 래스 마르텐사이트로 높은 전위밀도를 가지나 쌍정은 없다. 이러한 마르텐사이트는 비교적 연하고 (~30HRC), 연성이 있으며 가공성이 있다. 마르에이징강의 시효경화는 통상 455~510°C의 온도에서 3~12시간 열처리함으로써 만들어지며, 이러한 처리 중에 발생하는 야금학적인 반응은 그림 1의 (b)에서 평형상태도로 설명할 수 있다. 시효를 오래하면 조직은 페라이트와 오스테나이트의 평형상으로 변화한다. 그러나 다행히 경화를 일으키는 석출반응의 속도가 상당히 크기 때문에 오스테나이트와 페라이트가 생성되는 역변태 반응의 개시전에 약 20HRC정도의 경화가 발생한다. 시효온도가 높거나 시효시간이 길어지면 경도값은 최고치에 도달한 다음 저하한다. 이러한 연화현상은 석출입자의 조대화로 볼 수 있는 과시효 현상 뿐 아니라 오스테나이트의 역변태 때문이다. 이 두 가지 과정은 상호 연관성이 있다. 즉 Fe가 많은 평형석출물을 생성시키기 위하여 준안정의 Ni이 많은 석출입자들이 분해되므로, 국부적으로 기지에 Ni이 농축되어 오스테나이트의 형성을 쉽게 한다. 과시효로 약 50% 정도의 많은 량의 오스테나이트가 형성될 수 있다. 마르에이징강의 표준열처리 후에는 보통 오스테나이트 량이 적거나 거의 없다. 그러나 용접금속의 열영향부에는 오스테나이트가 항상 존재하며, 그 외 간혹 사용성능이나 제조성능을 향상시키기 위해서 일부러 형성시키기도 한다. 또 경우에 따라 매우 두꺼운 단면을 가진 부품의 보관 및 열간가공시의 열구배 효과의 최소화, 그

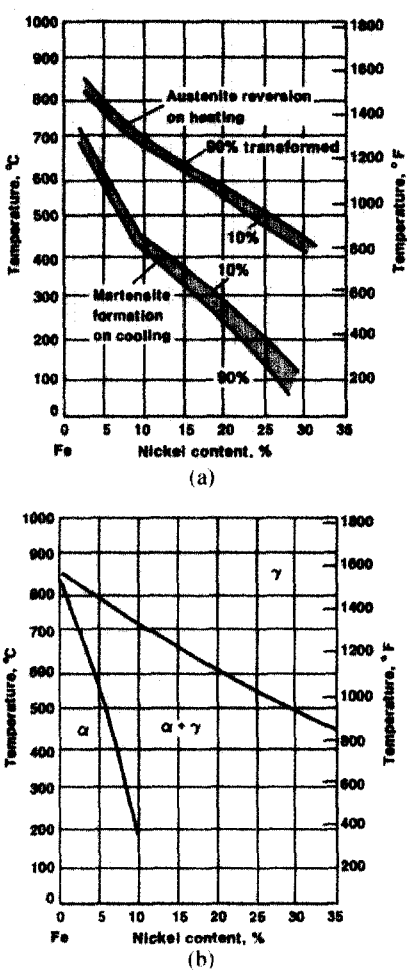


그림 1. Fe-Ni계의 (a)준안정 및 (b)안정평형 상태도

리고 냉간가공성을 증진시키기 위한 중간처리 단계로써 과도하게 과시효시켜 많은 량의 오스테나이트를 함유시키기도 한다. 시효경화는 금속간 화합물의 석출에 의한 것인데, 석출물은 우선적으로 전위에 발생되며 또 래스 마르텐사이트내에서도 발생하여 정합입자의 미세하고 균일한 분포를 만든다. Mo은 중요한 경화제로써 이것은 시효초기에 사방정계인 Cu_3Ti와 같은 구조의 Ni_3Mo을 형성시킨다. 이러한 준안정 Ni_3Mo 상이 초기에 형성되는 것은 BCC 마르텐사이트기지와 격자가 잘 일치하기 때문이다. Ni_3Mo 석출상의 성장은 정합스트레인에 의하여 제한되며, 시효가 더 진행되면 생성된 Ni_3Mo가 HCP 구조를 가진 Fe_2Mo의 평형상으로 변태되는 결과를 초래한다. 또 Ti은 HCP 구조의 Ni_3Ti 석출을 통해 부가적인 시효경화를 조장하고, Co는 직접 시효경화 반응의 석출에 관계하지 않는다. 이것은 Ti이 Fe, Ni 그리고 Mo 등과 석출물을 만들지 않기 때문이다. Co의 중요한 역할은 마르텐사이트기지내의 Mo의 고용도를 낮추어 시효경화시 형성되는 Ni_3Mo 량을 증가시키는 것이다. 또한 일부의 경화는 Co를 포함하는 기지내의 단범위 규칙반응에 의해서도 생긴다. 한편, Mo의 부가적인 역할은 고용체내의 다수 원소에 대한 확산계수를 낮춤으로써 국부적인 결정입계 석출을 최소화시키는 것이다. 결정입계의 석출은 Mo이 함유되지 않은 대부분의 철계 합금에서 인성을 심하게 해치는 것으로 알려져 있다. 즉 Schmid의 연구에 의하면 Mo이 없는 300 Grade의 18%Ni 강에서 오스테나이트의 분산입자가 결정립이나 아결정립계에도 역시 존재함을 밝혔는데, 이러한 현상은 Ni 고갈구역을 만들어 Mo이 없는 강의 연성이나 인성에 일부 역효과를 나타낸다고 하였다. 석출입자들은 마르텐사이트 기지의 격자크기와 유사하여 기지의 변형이 적다. 따라서 탄소가 극소량인 이 강들은 경화시의 형상변화를 최소화하면서 매우 고강도 수준으로 시효경화되는 특성을 가진다. 최적의 인성과 연성이 요구될 때 피해야할 중요한 다른 석출반응은 이 강이 오스테나이트 조건에 있을 때이다. 즉 Ti을 함유한 마르에이징강의 오스테나이트 결정입계에 취성을 가진 TiC의 얇은 막이 형성되는 것으로, 1150°C보다 더 높은 온도에서 탄화물이 고용된 후, 900~ 1095°C의 온도에 유지되면 오스테나이트의 결정입계에 Ti 탄화물이 재석출 된다. 이러한 문제는 열간가공한 빌렛에서 명백히 나타나므로 적합한 열간가공 공정이 이루어져야 피할 수 있다. 그리고 이 범위의 온도에서 장시간 가열도 역시 피해야 한다.

3. 마르에이징강의 열처리

3.1. 용체화 처리 (Solution Annealing)

마르에이징강의 마르텐사이트 기지는 용체화처리 후에 시효경화 시킨다. 용체화 처리는 오스테나이트 완료 온도인 A_f 온도 이상에서 고용체내의 합금원소들을 고용시키기 위해 충분시간(25 mm 단면 크기당 1시간 기준) 유지 후 실온으로 냉각시키는 것이다. 가장 보편적인 경우로 18%Ni 마르에이징강의 200, 250, 그리고 300 Grade의 합금은 815°C에서 1시간 가열하고 공냉시키는 것이다. 기계가공을 위해 보통 용체화 처리된 상태로 구입되어 사용되고 있는데, 만일 용체화 처리후 기계가공이 실시되어야 한다면 진공, 분위기제어, 중성염욕 또는 유동상로를 사용해야만 표면 손상을 최소화시킬 수 있다. 그리고 진공로에서 용체화 처리시는, 불활성 가스의 압력을 약간 상승시키고, 저진공에서 합금원소의 손실을 가능한 한 최소가 되도록 해야한다. 용체화 처리 온도는 시효된 재료의 강도에 큰 영향을 미치지 못한다. 이것은 그림 2의 300 Grade에 대한 예에서와 같이 800~815°C에서 최고치를 나타내며 이보다 더 낮거나 높은 온도에서는 시효 후의 강도가 약 20ksi정도 오히려 감소한다. 그리고 Table 2에서와 같이 높은 강도는 815°C의 동일온도에서 더 짧은 시간의 처리로 얻어질

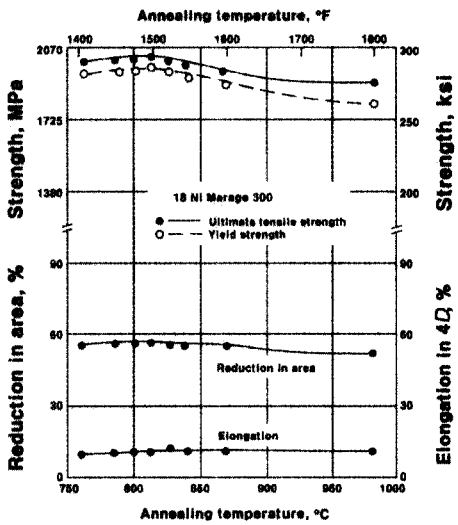


그림 2. 시효처리한 300 Grade 18%Ni 마르에이징강의 인장성질에 미치는 용체화 처리 온도의 영향

Table 2. 시효 처리한 300 Grade 18%Ni 마르에이징강의 강도와 연성에 미치는 용체화 처리의 효과

Solution heat treatment	Aged(a) strength						Aged(a) tensile ductility	
	0.2% yield		Tensile strength		Shear strength(b)		Elongation in 25 mm	Reduction in area
	MPa	ksi	MPa	ksi	MPa	ksi	(%)	(%)
815°C for 15min	2080	302	2095	304	1160	168	9.1	56
871°C for 15min	2000	290	2027	294	1117	162	9.2	55
927°C for 15min	1965	285	2005	291	1103	160	8.8	54
815°C for 1h	2000	290	2040	296	1117	162	9.4	56
927°C for 1h	1805	262	1827	265	1027	149	8.6	52

(a) 모두 용체화처리 (Solution heat treatment) 후 480°C 에서 3 시간 시효한 것임
(b) Double-shear-type test

수 있고, 또 이보다 낮은 온도에서 용체화 처리하면 경화원소의 불완전 고용 때문에 강도와 연성이 더 낮아짐을 나타내고 있다. 또한 815°C 이상의 온도는 강도의 감소가 일어나는데, 이것은 결정입자의 조대화 때문이다.

용체화 처리후의 냉각속도는 미세조직이나 기계적 성질의 변화에 영향을 거의 미치지 못하나, 시효경화전에 실온까지 냉각되어야 하는 것은 필요하다. 만일 시효경화전에 실온으로 완전히 냉각되지 않으면 미변태 되거나 또 잔류 오스테나이트가 조직내에 잔존하므로 예측되는 경도나 강도보다 조금 낮아지는 결과를 가져온다. 마르에이징강은 용체화 처리후 실온에 소입시 균열에도 민감치 않은데, 이것은 매우 연성이 있는 BCC 래스 마르텐사이트의 성질 때문이다. 그림 3은 용체화 처리한 300 Grade 18%Ni 마르에이징강의 TEM 조직 사진이다.

그림 3. 815°C에서 1시간 용체화 처리 후 공냉한 300 Grade 18%Ni 마르에이징강의 TEM 조직 (×15000)

3.2. 시효경화 (Age Hardening)

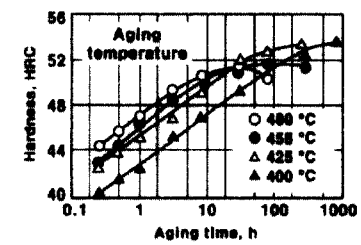
용체화처리 후의 전형적인 시효경화 처리는 통상 455~510°C의 온도 범위에서 3~12시간 유지하고 실온에 공냉시킨다. 예를들어 18%Ni 마르에이징강의 200, 250, 300 Grade에서 표준 시효처리는 480°C에서 3~8 시간 유지후 공냉시키는 것이다. 이에 비해 350 Grade의 18%Ni 마르에이징강은 480°C에서 통상 6~12시간 유지하거나 또는 495~510°C에서 3~6시간 유지시킨다. Die casting용 공구로 사용되는 마르에이징강은 약 530 °C의 시효온도에서 실시되는데, 이것은 열적으로 더 안정한 과시효 조직을 얻기 위해서이다. Table 3은 시효 후 표준 18%Ni 강의 전형적인 기계적 성질이며, 수축은 200 Grade에서 0.04%, 250 Grade에서 0.06%, 그리고 300과 350 Grade에서 0.08%이다. 시효시 이러한 작은 칫수 변화는 용체화 처리 후의 마무리 기계가공을 용이하게 한다. 그러나 정밀한 칫수가 요구될 때는 수축에 대한 허용치가 있어야 하고 또 마무리 가공도 시효 후에 실시 되어야 한다. 시효온도와 시간은 시효경화시 마르에이징강의 성질에 큰 영향을 미친다.

이것은 Fig. 4의 (a)와 (b)에서 알 수 있다. 즉, 경화는 시효온도에서 단지 수분 후에 발생하여 인장강도와 경도가 상당량 증가하므로 시효초기의 경화는 매우 급격하다. 시효시간이 증가함에 따라 결국 역변태 오스테나이트의 형성과 석출물의 조대화로 인하여 경도와 강도가 감소되는 지점에 도달하게 된다. 역변태 오스테나이트는 일반적으로 구오스테나이트의 입계나 파켓(Packet), 그리고 래스 마르텐사이트의 경계에 매우 작은 입자로 생성된다. Fig. 4에서와 같이 과시효가 일어나기 시작하는 시간은 온도의 함수이고 일반적으로 시간/온도의 속도론적인 관계에 따른다. 그리고 Fig. 4의 (a)에서 알 수 있는 한가지 중요한 사실은 시효 후의

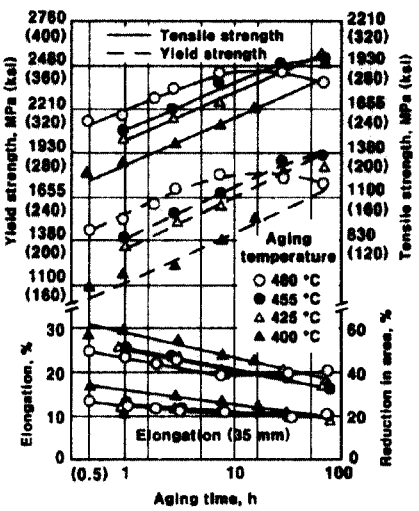
Table 3. 표준 18%Ni 마르에이징강의 시효처리에 의한 전형적인 기계적 성질

Grade	Heat treatment(a)	Yield strength		Tensile strength		Elongation in 50mm, %	Reduction in area, %	Fracture toughness	
		MPa	ksi	MPa	ksi			MPa	ksi
18Ni(200)	A	1400	203	1500	218	10	60	155240	140220
18Ni(250)	A	1700	247	1810	260	8	55	120	110
18Ni(300)	A	2000	290	2050	297	7	40	80	73
18Ni(350)	B	2400	348	2450	355	6	25	35~50	32~45
18Ni(cast)	C	1650	240	1750	255	8	35	105	95

(a) 열처리 : A; 815°C 1h → 480°C 3h, B; 815°C 1h → 480°C 12h, C; 1150°C 1h → 595°C 1h → 815°C 1h → 480°C 3h



(a)



(b)

그림 4. 815°C에서 1시간 용체화 처리 후 시효 시간과 온도에 미치는 250 Grade 18%Ni 마르에이징강의 경도(a)와 인장성질(b)

높은 경도값은 표준 시효온도로 많이 사용되는 480°C보다 낮은 온도에서 더 장시간 시효하면 얻어진다는 것이다. 그러나 400~425°C의 시효온도에 관계된 시간이 100~300 시간 정도로 매우 길어 상업적인 가능성은 매우 적다고 볼 수 있다.

3.3. 과시효

마르에이징강의 특성 연구에 의하면 일반적으로 과시효된 미세조직은 미세 분산된 오스테나이트 입자들의 균열둔화에 대한 특성과, 또 고유의 낮은 강도 때문에 파괴와 응력부식균열 양쪽에 대하여 모두 우수한 저항성을 나타낸다고 보고하고 있다. 이것은 그림 5에서 알 수 있듯이 과시효 조직에서 단지 약간의 항복강도 감소로 평면변형 파괴인성값 K_{IC}나 응력부식균열에 대한 한계응력확대계수 K_{ISCC}의 개선이 이루어짐을 알 수 있다. 그러나 과시효 열처리에서는 더 많은 열의 변화성이 나타나므로, 화학조성과 공정의 미소한 변화에도 오스테나이트 형성에 대한 감수성이 크게 되는 결과를 초래한다. 실제 매우 균일하게 보이는 조직이라도 미세편석을 포함하고 있다. 이것은 합금원소가 많거나 결핍된 하나의 띠(Band)형태로 나타나게 되는데, 합금원소가 많은 곳의 띠는 결핍된 장소에서보다 더 빨리 과시효될 수 있는 경향을 가진다. 따라서 일정한 기계적 성질을 가지는 특정한 과시효 처리를 언급하기는 어렵다. 그러므로 특정한 항복강도가 요구될 때는 고강도의 과시효강을 사용하는 것보다 일반적인 표준 시효처리에 의해 요구 강도수준이 얻어지는 마르에이징강을 사용하는 것이 더 좋다.

3.4. 가공 열처리와 열싸이클을 이용한 결정립 미세화

고강도하에서 연성 및 인성을 동시에 개선시키기 위해서는 잔류 석출물이 완전히 고용된 상태에서 오스테나이트 결정립을 미세화시킬 필요가 있는데, 이러한 조직을 얻기 위해서 기본적으로 3가지의 처리법이 있다. 즉 마르에이징강의 가공 열처리에는 ① 준안정 오스테나이트의 가공, ② 시효전 마르텐사이트의 가공, ③ 예비시효 후 마르텐사이트의 가공이다. 이러한 강화방법중 연

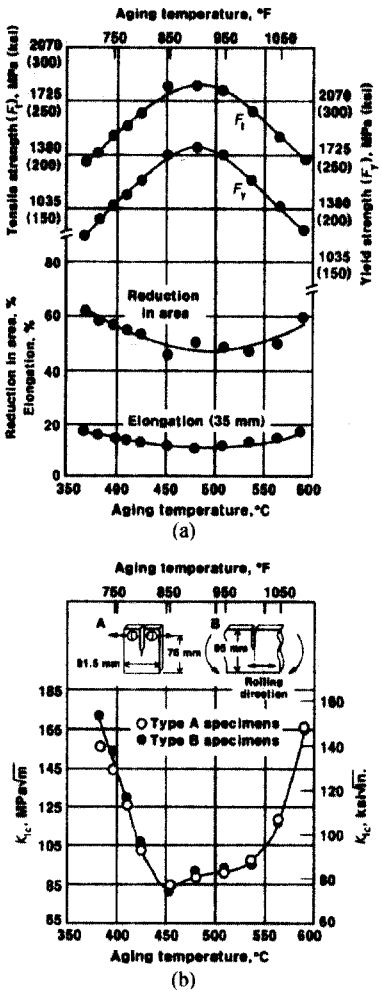


그림 5. 250 Grade 18%Ni 마르에이징강에서 인장성질 (a)과 평면파괴인성(b)에 미치는 시효온도의 효과(용체화 처리; 815°C 1h, 공냉, 시효시간 ; 6h)

성과 노치인성의 개선에 가장 유효한 것은 오스테나이트 결정립의 미세화로 보고되고 있는데, 오스테나이트 결정립의 미세화는 고온에서 용체화처리 후 조립이 된 오스테나이트를 냉각과정에서 적절한 가공을 주어 세립화 시킴으로써 연성을 개선할 수 있다.

그 외 상변태를 이용한 오스테나이트 결정립의 미세화로는 마르텐사이트(α')⇔오스테나이트(γ)의 역변태를 이용한 반복열처리 방법이 있다. 이것은 M_f 온도와 용체화온도를 상당히 초과하는 온도사이에서 반복열싸이클링하여 조대한 입자조직을 미세화시키는 것이다. 이러한 방법은 가공에 의한 기계적 성질의 이방성이 없는 장점이 있는데, 실제 300 Grade의 18%Ni 강을 실온과 1025°C사이에서 3싸이클 처리로 ASTM 입자 크기를 00/1에서 6/7의 크기로 미세화시킨 연구가 있다.

3.5. 질화처리

분해암모니아를 이용하여 질화처리하면 표면경화가 이루어진다. 455°C에서 24~48시간 질화로 표면에서 약 0.15 mm의 깊이까지 65~70HRC의 경도수준에 도달시킬 수 있다. 이러한 질화온도에서는 자동적으로 시효경화도 이루어진다. 그 외 염욕질화 에서는 540°C에서 90분간 처리로 성공적인 질화가 이루어진다. 이 처리는 과도한 과시효가 되기 쉬우므로 주의하여야 한다. 질화처리는 마르에이징강의 피로강도와 마모저항의 개선을 꾀할 수 있다.

3.6. 용접후 열처리

마르에이징강 용접금속에 인접한 열영향부는 고온의 영향으로 결정립성장이 일어나 조대 결정립이 되고, 여기서 조금 떨어져 595~745°C 사이에 가열된 구역은 과시효로 연화한다. 용접부의 기계적 성질의 회복은 대부분 용접후 시효처리에 의해 가능하지만, 더 좋은 성질을 얻기 위해 용접후 용체화 처리하고 시효하면 과시효에 의한 연화구역을 없앨 수 있을 뿐 아니라, 용접금속의 잔류응력도 완전히 제거될 수 있어 이음강도도 다소 상승한다. 그러나 대형의 용접구조물일 경우, 변형문제도 있고 또 열처리용 로의 설비문제도 있어 고성능이 요구되고 형상이 단순한 것만 용체화 처리하고 시효를 실시한다. 그리고 이 강의 강도 특성은 시효조건에 의하여 최종 결정되므로 시효온도, 유지시간의 설정에 주의를 요한다.

3.7. 산화막제거

열처리 후의 산화막은 Grit Blasting으로 제거하는 것이 가장 효과적이다. 또 화학적 방법으로는 황산을 사용하고 있으며, 그 외 염산에 세정한 후 질산과 불산을 사용하는 2중 산세법도 있는데, 특히 과산세에 주의하여야 한다. 그리고 그리스나 오일 등은 트리클로로에탄 용액으로 세정하여 제거시킨다.

4. 맺음말

최근 항공 · 우주, 해양, 원자력분야의 첨단기술개발에

는 높은 비강도를 필요로 하는 재료의 용도가 확대되고 있어, 고강도와 고인성을 가지며 가공성과 용접성이 우수한 초고장력강인 마르에이징강의 고강도화와 가공기술의 확립은 매우 중요하다. 그러나 국내에서는 이 강의 대부분을 수입에 의존하고 주로 기계가공만 하여 부품이나 구조물을 제작하고 있는 실정이라, 상변태 특성에 대한 이해가 적고, 또 열처리에 따른 기계적 성질의 변화에 잘 대처하지 못하고 잇다. 그러므로 이 강에 대한 여러 가지 우수한 성질과 특성에 대한 야금학적인 현상을 잘 파악하여, 요구되는 강도수준을 얻을 수 있는 열처리 조건의 확립이 요구된다.

참고문헌

1. ASM International: ASM Handbook, 10th ed., vol. 4 (1991) 219~228.
2. ASM : Metal Handbook, 9th ed., vol.4 (1981) 130~132.
3. ASM International: ASM Handbook, 10th ed., vol. 1 (1990) 793~800.
4. 鈴本和久, 下山仁一, 浜田年弘 : 日本金屬學會誌, vol. 36, No.2 (1967) 116~131.
5. 河部義邦: 日本金屬學會會報, vol.14, No. 10 (1975) 767~777.
6. R. F. FECKER, J. J. EASH AND A. J. GO LDMAN : Trans of the ASM, vol. 55 (1962) 58~76.
7. R. F. Decker, C. J. Novak and T.W. Landig : Journal of Metals, November (1967) 60~66.
8. Z. PALEY : WRS, June(1969)245~252.
9. 中澤興三, 河部義邦, 宗木政一: 鐵と鋼, vol. 65, No. 2(1979)542~550.
10. 河部義邦, 宗木政一, 中澤興三: 鐵と鋼, vol. 63, No. 10 (1977) 1691~1699.
11. 藤田充苗 : 新素材, 12 (1995) 24~27.