

플라즈마질화시 방전가스중 질소가스의 비율이 공구강(SKH51)의 질화층 및 미소경도에 미치는 영향

김덕재 · 이해룡 · 광종구* · 정우창** · 조영래** †

고등기술연구원 재료공정연구실

*한국원자력연구소

**부산대학교 금속공학과

Effects of Nitrogen Gas Ratio on Nitride Layer and Microhardness of Tool Steel(SKH51) in Plasma Nitriding

Duk-Jae Kim, Hae-Ryong Lee, Jong-Gu Kwak*, Uoo-Chang Chung** and Young-Rae Cho**†

Materials Processing Lab., IAE, Yongin P.O. Box 25, Kyonggi-Do, 449-020

*KAERI, 150 Dukjin-Dong, Yusong-Gu, Taejon, 305-353

**Pusan National University, Gumjung-Gu, Pusan, 609-735

(2001년 2월 6일 받음, 2002년 5월 22일 최종수정본 받음)

Abstract Pulsed DC-plasma nitriding has been applied to form nitride layer having only a diffusion layer. The discharge current with the variation of discharge gases is proportional to the intensity of N_2^+ peak in optical emission spectroscopy during the plasma nitriding. The discharge current, microhardness in surface of substrate and depth of nitride layer increased with the ratio of N_2 to H_2 gas in discharge gases. When the ratio of N_2 to H_2 is lower than 60% in the discharge gases, high microhardness value of 1100Hv nitride layer which contains no compound layer has been formed.

Key words: plasma nitriding, compound layer, diffusion layer, nitride layer.

1. 서 론

질화기술은 강부품의 내마모 특성과 내피로 특성 및 내부식 특성을 향상시키기 위한 목적으로 널리 연구되고 있다.^{1~4)} 특히 플라즈마질화(plasma nitriding)는 모재의 변형을 최소화하면서 종래의 가스질화(gas nitriding)와 액체질화(liquid nitriding)를 대체할 수 있는 환경친화적인 청정기술로 평가되고 있다. 플라즈마 질화에 대한 최근의 연구경향은 질화층의 미세조직을 조절하는 연구와 질화층의 형성후 초경도 코팅층을 형성시킴으로써 표면특성을 개선시키는 복합공정(duplex process)에 관한 연구가 대부분이다.^{5~9)} 복합공정에 사용되는 초경도 코팅층의 경도는 대부분 2000Hv이상으로 매우 높은 반면 모재로 사용되는 공구강의 경도는 700Hv 정도로 낮기 때문에 계면에 큰 경도차가 생겨서 초경도 코팅층의 특성을 충분히 이용하지 못하는 단점이 있었다. 이 단점을 극복하기 위한 시도로 초경도 코팅층을 형성하기 이전에 질화처리 함으로써 공구강의 표면경도를 900Hv-1200Hv로 향상시킨 후 초경도 코팅층을 형성하는 복합공정이 제시되어 많은 연구가 진행되고 있다.^{5~7)}

복합공정에 있어서 전처리(pre-treatment) 공정으로 형성시킨 질화층과 코팅공정으로 형성시킨 초경도 코팅층의 계면에서 부착력(adhesion)은 공구의 성능에 결정적인 영

향을 미치기 때문에 초경도 코팅층이 질화층으로부터 박리되지 않도록 하는 것이 중요하다. 이를 위해서 전처리 공정으로 형성시킨 질화층의 표면은 취성이 높은 화합물층(compound layer)의 생성 없이 확산층(diffusion layer)만 갖도록 해야한다. 또한 플라즈마질화 공정으로 확산층만 갖도록 한 질화층의 형성은 알루미늄 열교환기 등의 제작시 사용되는 폼틀(form tools) 등의 공구수명 향상에도 매우 중요하다. 이처럼 질화층의 조절은 표면처리된 강부품의 특성과 직접적으로 관련이 있음에도 불구하고 플라즈마질화시 질화층의 제어에 대한 체계적인 연구는 많지 않은 실정이다.^{10~15)}

본 연구에서는 산업현장에서 많이 사용되고 있는 공구의 하나인 폼틀을 기판재료로 사용하였다. 폼틀은 알루미늄 판재의 표면을 빠른 속도로 스크래칭(scratching)하는데 사용되기 때문에 높은 경도와 낮은 마찰계수가 요구된다. 동시에, 폼틀은 스크래칭시 파편이 발생하지 않아야 하기 때문에 취성이 큰 화합물층(Fe_4N 혹은 $Fe_{2-3}N$)의 생성 없이 확산층만 갖는 질화층을 갖도록 표면처리 해야하는 요구조건을 갖는다. 따라서 플라즈마질화시 방전가스 중 질소가스(N_2)의 비율 변화를 주 변수로 하여 화합물층의 형성 없이 확산층만 갖는 질화층을 형성하는 조건에 대해 체계적으로 연구하였다. 또한 플라즈마질화시 방전가스 중 질소가스의

† E-mail: yescho@pusan.ac.kr

비율 변화에 따른 방출분광분석(OES, optical emission spectroscopy) 및 플라즈마질화 처리한 시편에 대해서 X 선회절(XRD) 분석, 주사전자현미경(SEM) 분석, 오제(AES) 분석 및 미소경도의 측정을 통하여 질화층의 형성에 미치는 주요인자를 확인하고 질화층의 형성기구에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비 및 플라즈마질화 장치

플라즈마질화용 시편으로는 철(Fe) 모재에 크롬(Cr) 과 바나듐(V) 등이 함유된 SKH51 (SKH9와 동일함)로 알려진 고속도 공구강을 사용하였다.¹⁶⁾ 알루미늄 판재의 표면 스크래치 형성시 현장에서 쓰이는 폼틀을 시편으로 사용했기 때문에 시편은 지름이 200mm이고 두께가 1mm인 디스크형 구조를 가졌다. 따라서 폼틀 시편은 플라즈마질화 공정 이전에 고속도공구강에 일반적으로 적용되는 열처리 공정¹⁷⁾인 용체화처리와 소입(quenching) 및 소려(tempering) 공정이 수행된 것이다.

Fig. 1은 본 실험에 사용한 플라즈마질화 장치(PlatEG 사, 독일)의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 플라즈마용 전원은 펄스의 인가시간(pulse time)과 저지시간(pause time)을 5 μs에서 1000 μs까지 조절을 함으로써 듀티비율의 변화가 가능한 Unipolar Pulsed 직류전원을 사용하였다. 펄스의 1주기는 1000 μs로 고정하였으며, 펄스의 인가 시간을 500 μs으로 고정시켜 저지시간도 500 μs가 되도록 하였다. 시편의 온도는 챔버의 벽에 전기 저항체가 내장된 핫월(hot wall)방식으로 인가시키면서 조절하였다. 플라즈마질화를 하기 직전에 알곤가스(Ar)와 수소가스(H₂)를 방전가스로 사용해서 5분 동안 시편의 표면을 클리닝(cleaning) 하였다. 플라즈마질화시는 질소가스와 수소가 방전가스로 사용되었으며, 99.99% 이상의 순도를 갖는 가스를 MFC를 통하여 챔버내부로 주입하였다. Table 1은 플라즈마질화시 주요 공정조건을 요약한 것이며, 방전가스 중 질소가스와 수소가스의 비율 변화에 따라 편의상 A시편, B시편, C시편 및 D시편으로 구분하였다.

플라즈마질화시 방전가스로는 질소가스 및 수소가스를

Table 1. Conditions of plasma nitriding process for SKH51 tool steel and sample designation for each process condition.

Process parameters	Values
Base pressure(Pa)	10
Working pressure(Pa)	250
Cathode voltage(V)	-550
Temperature(°C)	550
Sample designation	N ₂ : H ₂
Sample A	2:8
Sample B	4:6
Sample C	6:4
Sample D	8:2

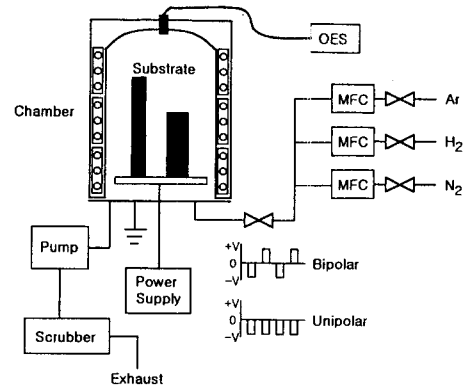


Fig. 1. Schematic diagram of plasma nitriding system.

사용하였으며, 챔버로 주입되는 전체가스의 양은 0.5 l/min으로 고정하였다. 공정조건 변화에 따른 방전특성을 조사하기 위하여 Monochromator와 CCD카메라가 장착된 방출분광분석기(모델명: JOBIN-YVON TRIX 550)를 이용하여 플라즈마진단을 하였다. 플라즈마질화시 방전가스로 사용한 질소와 수소의 비율을 변화시키면서 각각의 조건에 대하여 방출선의 세기를 425nm~465nm의 파장범위에서 측정하였으며, 측정에 사용된 N₂와 N₂⁺의 방출선(emission peak)은 각각 357.7nm와 391.4nm이다.¹⁵⁾

2.2 질화층의 특성분석

질화처리한 시편을 에폭시에 마운팅하여 연마한 후 5% 농도의 나이탈로 에칭하였다. Philips사의 XL30CP 주사전자현미경으로 에칭한 시편의 단면을 관찰하여 화합물층의 형성유무와 화합물층 및 확산층의 깊이를 측정하였다. Siemens사의 Diffractometer(모델명: D5005)를 사용하여 질화처리한 시편에 대하여 X-선의 입사각을 5°로 고정시켜 박막모드로 X선회절 분석을 하였다. Physical Electronics사의 PHI 680 Auger nanoprobe를 이용하여 각 시편의 표면에서 깊이방향으로 질소농도 변화를 분석하였다. 시편의 단면이 표면으로 드러나도록 마운팅한 후 입자크기가 1μm인 알루미늄 분말을 사용해서 연마한 시편을 Future Tech사의 FM-7을 이용하여 하중 100gf로 비커스 미소경도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질화층의 미세조직 분석

질화층의 분석을 위하여 기판으로 사용한 폼틀과 질소가스의 비율을 변화시켜 형성시킨 시편들에 대하여 XRD분석을 하였다. Fig. 2에서 보듯이 방전가스 중 질소가스의 비율이 60%이하인 A시편, B시편 및 C시편에서는 기판과 동일한 곳에서만 피크가 관찰된다. 반면, 방전가스 중 질소가스의 비율을 80%로 높게 해서 형성시킨 시편에서는 기판의 피크 이외에 화합물상의 피크(★로 표시)가 관찰되며, 형성된 화합물상은 γ상(Fe₄N)으로 확인되었다. 질화 방전가스 중 질소가스의 비율을 80%로 높게 해서 형성시킨 시편의 경우 기판의 피크와 γ상이 동시에 관찰된 이유는 박막모드로 XRD분석시 X선의 침투깊이가 화합물상의

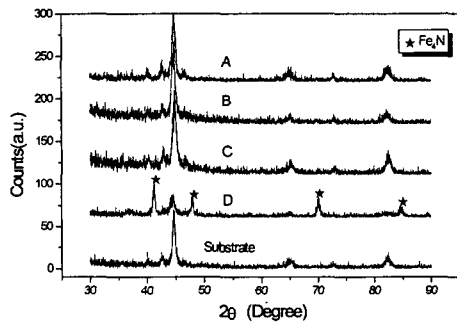
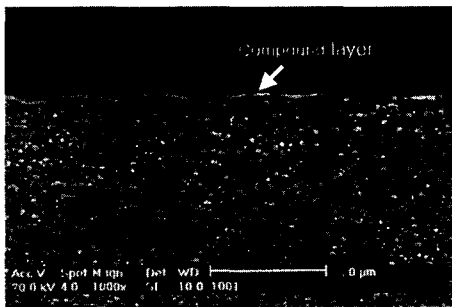


Fig. 2. XRD patterns of the specimen obtained with different nitriding conditions.



(a) specimen C



(b) specimen D

Fig. 3. Cross-sectional SEM images of plasma nitrided specimens. (Ratio of N_2 to H_2 is 6:4 and 8:2 for specimen C and specimen D, respectively).

두께보다도 더 큰 $2.5\mu m$ 정도였기 때문이다. XRD 분석시 A 시편, B 시편 및 C 시편에서 기관과 동일한 곳에서만 피크가 관찰된 이유는 화합물층을 갖지 않고 확산층만 갖는 질화층이 형성되었기 때문이다. 즉, 확산층에서는 질소원자가 모재를 구성하는 주성분인 Fe와 질소화합물을 형성하지 않고 고용체 상태로 존재하기 때문에 XRD 분석시 모재인 기관과 동일한 피크만 관찰된다.

Fig. 3은 플라즈마질화한 시편을 5% 나이탈로 에칭한 후 단면조직을 관찰한 주사전자현미경 사진이다. Fig. 3 (b)에서 보듯이 질소가스의 비율이 80%로 높았던 D 시편의 표면에 $1\mu m$ 정도의 두께를 갖는 화합물층(표면에 백색으로 나타난 띠모양)이 형성되어 있음을 확인할 수 있으며, 플라즈마질화시 방전가스 중 질소가스의 비율이 60% 이하로 낮았던 Fig. 3 (a)의 C 시편에서는 화합물층의 존재를

발견할 수 없으며, 확산층만 갖는 질화층이 형성됨을 확인할 수 있다. 이는 XRD 분석 결과인 Fig. 2의 결과와 잘 일치하며, 이상의 결과로부터 플라즈마질화시 공정온도는 비록 $550^\circ C$ 로 일정하여도, 방전가스의 비율이 달라지면 시편 표면에 형성되는 질화층의 종류와 두께가 달라진다는 것을 의미한다.

3.2 질화층의 질소농도와 미소경도

플라즈마질화시 방전가스중 질소가스의 비율이 달라짐에 따라 시편의 표면에 형성되는 질화층이 변하는 이유를 알아보기 위하여 플라즈마질화 처리한 시편내부의 깊이변화에 따른 질소농도의 변화를 측정하였다. Fig. 4는 질소가스의 비율을 달리하여 형성시킨 각각의 시편에 대하여 시편의 표면에서 내부로 들어감에 따른 질소농도 변화를 AES로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 질소농도는 표면에서 높고 내부로 들어갈수록 낮아지는 경향을 보인다. 방전가스 중 질소가스의 비율이 80%로 높았던 D 시편에서는 표면에서의 질소농도가 다른 시편에 비해서 높을 뿐 아니라, 질소가 표면에서부터 $90\mu m$ 까지 깊이 확산해 들어갔음을 보인다. 질소가스의 비율을 60%에서 40%, 20%로 점차 낮게 해서 형성시킨 시편에서는 표면에서의 질소농도도 낮아지며, 질소가 시편내부로 확산되어 침투한 깊이도 $70\mu m$ 에서 $45\mu m$, $20\mu m$ 으로 순차적으로 알아진다.

Fig. 5는 방전가스 중 질소가스의 비율을 달리하여 형성시킨 시편에 대하여 표면에서 깊이 방향으로 측정된 비커스

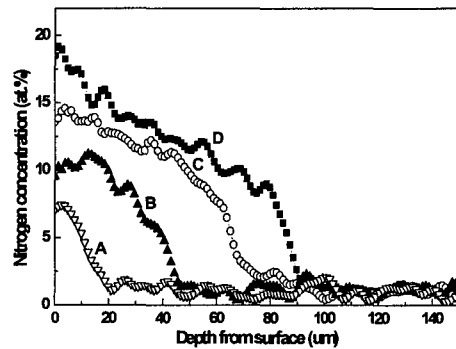


Fig. 4. Nitrogen concentration profiles of plasma nitrided specimens by AES. (Ratio of N_2 to H_2 is 2:8, 4:6, 6:4 and 8:2 for A, B, C and D, respectively).

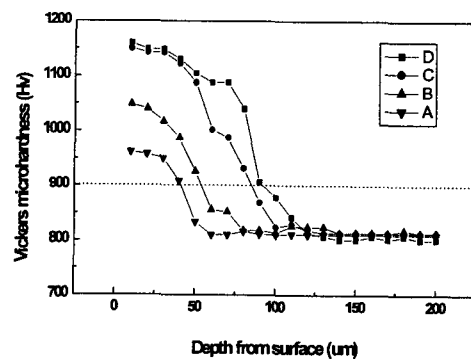


Fig. 5. Microhardness profiles of specimens for different flow rate of N_2 to H_2 .

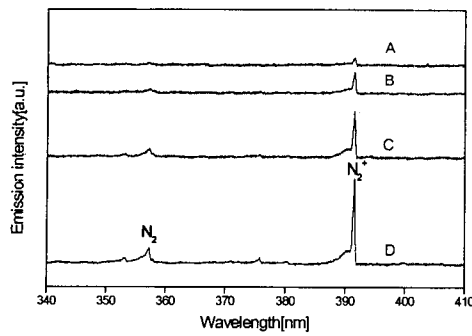


Fig. 6. OES spectra of N_2^+ peak and N_2 peak during plasma nitriding. (Ratio of N_2 to H_2 is 2:8, 4:6, 6:4 and 8:2 for A, B, C and D, respectively).

미소경도의 변화를 나타낸 것이다. 모재로 사용한 품틀인 기판의 미소경도는 대략 820Hv를 나타내며, 질화처리한 시편에서는 표면경도가 960Hv 내지 1150Hv로 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 시편의 표면경도는 방전가스 중 질소가스의 비율이 80%인 D시편에서는 1150Hv로 가장 높게 나타난다. 질소가스의 비율이 60%인 C시편의 경우도 표면에서는 비슷한 경도값을 보이지만, 시편의 표면에서 40 μ m 이상 내부에서는 미소경도가 급격히 떨어진다. 질소가스의 비율이 40%와 20%로 낮았던 B시편과 A시편에서는 각각 1050Hv과 960Hv으로 질소가스의 비율이 높은 경우에 비해서 표면경도가 더욱 낮게 나타난다. 질소가스의 비율이 80%와 60%로 질화처리한 시편에서 표면경도가 1150Hv로 높으면서 거의 같은 경도값을 보인다. 이는 확산층이 가질 수 있는 경도는 어떤 특정한 최대값을 가진다는 것을 의미한다. 또한 질화층의 형성에 의한 경화층의 기준은 명확하게 정의되어 있지는 않지만¹²⁾, 모재의 경도에 비해서 경도증가 현상이 80Hv 이상으로 뚜렷이 보이는 부분(900Hv, 점선부분)으로 경화층을 정의한다면, 질소가스의 비율이 80%인 경우 플라즈마질화에 의한 경화층의 깊이는 표면에서 약 90 μ m로 나타나며, 질소가스의 비율이 60%에서 40%, 20%로 낮아짐에 따라 질화경화층의 깊이는 각각 80 μ m, 55 μ m, 40 μ m으로 줄어든다.

3.3 방전전류에 미치는 방전가스의 영향

플라즈마질화시 방전가스 중 질소가스의 비율 변화가 질화층의 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각각의 조건에서 방출분광분석과 방전전류를 측정하였다. Fig. 6은 플라즈마질화시 250Pa로 고정된 공정압력에서 주입가스인 질소가스 대 수소가스의 비율에 따른 방출분광분석 결과를 보인 것이다. Fig. 6에서 보듯이 파장이 391.4nm에서 나타나는 N_2^+ 의 발광선은 모든 시험조건에서 관찰되며, 357.7nm에서 나타나는 N_2 발광선은 N_2^+ 발광선에 비해서 세기가 매우 약하게 나타남을 볼 수 있다. 방전가스 중 질소가스의 비율이 80%에서 60%, 40%, 20%로 낮아지면 N_2^+ 발광선과 N_2 발광선의 세기도 약해진다. 질소가스의 비율이 80%에서 60%, 40%, 20%로 낮아짐에 N_2^+ 발광선의 세기는 15대 8대 4대 2의 비율로 작아지며, 이때 측정된 방전전류는 N_2^+ 발광선의 세기와 비슷한 경향으로

10.4A에서 7.5A, 5.4A, 3.8A로 계속 작아졌다. 방전가스 중 질소가스의 비율이 높아짐에 따라 방전전류가 많아지는 현상은 단위시간당 기판의 표면에 흡착되는 질소의 양이 많아지는 것으로 해석된다.

3.4 질소가스의 비율변화와 질화층의 종류

Fig. 2와 Fig. 3에서 보듯이 플라즈마질화시 방전가스 중 질소가스의 비율은 기판의 표면에 형성되는 질화물층과 밀접한 관련이 있다. 방전가스 중 질소가스의 비율이 80%로 높았던 시편(Fig. 2의 D시편과 Fig. 3(b))에서는 표면층의 최외각에 1 μ m 두께를 갖는 γ' 상의 화합물층과 그 내부에 확산층을 갖는 질화층이 형성되었지만, 질소가스의 비율이 60% 이하인 시편들에서는 확산층만 갖는 질화층이 관찰된다. Fe-N상태도에 의하면 550 $^{\circ}$ C의 온도에서 표면에 안정한 γ' 상의 화합물층이 형성되기 위해서는 시편표면에 질소 농도가 19 at.% 이상 유지되어야 한다. 시편표면의 질소 농도가 19 at.%보다 낮으면 화합물층을 형성하지 못하고 질소는 모재에 고용체 상태로 존재하거나, Cr, Al, V 등의 원소와 미세한 화합물을 형성하게 된다. 따라서 확산층의 경도증가 현상은 질소의 고용경화와 미세한 질화물에 의한 석출경화 효과에 의해 지배되며, 확산층이 가질 수 있는 최대 경도는 기판재료 내에 포함된 Cr, Al, V 등의 양에 의해 지배를 받는다.¹⁹⁾

공정온도가 550 $^{\circ}$ C로 일정한데도 플라즈마질화시 방전가스 중 질소가스의 비율에 따라서 질화층이 다르게 나타나는 현상은 확산기구(diffusion mechanism)와 플라즈마-질화 이론으로 비교적 잘 알려진 켈벨모델(Koebel model)로 설명이 가능하다.^{18,20)} 즉, 플라즈마질화는 질소가스의 이온화 과정, 질소이온의 충돌로 인한 Fe의 분리과정, 질화철(FeN) 형성과정 및 기판표면에 질화철의 흡착과정으로 구분되며, 기판표면에 흡착된 질화철을 구성하는 질소는 농도 구배를 줄이는 방향인 기판의 내부로 확산되어 들어간다. 기판의 표면에 흡착된 질소가 내부로 이동하는 속도는 확산 기구에 의해 지배되기 때문에 시편내에서 질소의 농도구배와 온도에 의해 지배된다. 플라즈마내에서 형성된 질화철이 기판의 표면에 흡착되는 양은 켈벨모델의 첫 단계에서 알 수 있듯이 플라즈마를 형성하는 이온화된 질소가스의 양에 비례한다. 따라서 방전가스 중 질소가스의 비율이 높을수록 이온화된 질소가스(N_2^+)의 양이 많아진다는 실험결과(Fig. 6)로부터 방전가스 중 질소가스의 비율이 높아지면 기판의 표면에 흡착되는 질소의 양이 많아진다는 것을 알 수 있다. 이상의 결과는 플라즈마질화 공정시 온도가 일정해도 방전가스 중 질소가스의 비율이 높아지면 시편의 표면과 내부에서 질소에 대한 더 큰 농도구배가 생기게 됨을 의미한다. 또한 시편내부로 이동하는 질소의 확산에 대한 구동력은 질소의 농도구배에 비례하기 때문에 방전가스 중 질소가스의 비율이 높아질수록 시편의 내부에 형성된 확산층의 두께가 증가하는 것은 당연한 결과이다. 방전가스 중 질소가스의 비율이 60% 이하로 낮았던 시편에서는 기판의 내부로 확산되는 질소의 양에 비해 기판의 표면에 흡착되는 질소의 양이 많지 않아 안정한 γ' 상의 화합물층을 형성하는

데 요구되는 질소농도를 유지하지 못하였기 때문에 화합물층이 생성되지 못하고 확산층만 형성되었다고 사료된다.

4. 결 론

현장에서 사용중인 폼툴(SKH51)의 수명을 연장시키기 위한 목적으로 플라즈마질화 처리를 함으로써 화합물층의 형성 없이 확산층만 갖는 질화층의 형성조건에 대한 연구를 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 550℃의 온도에서 방전가스 중 질소가스의 비율을 변화시킴으로써 시편의 표면에 형성되는 질화층을 조절 할 수 있었다. 질소가스의 비율이 80%인 경우 두께가 1μm인 γ'상의 화합물층과 확산층이 공존하는 질화층이 형성되었으며, 질소가스의 비율이 60%이하인 시편에서는 확산층만 갖는 질화층이 형성되었다.

2) 방전가스 중 질소가스의 비율이 높을수록 질화처리한 시편의 표면에서 질소농도와 미소경도는 높게 나타났으며, 플라즈마질화에 의한 경화층의 깊이도 증가하였다. 질소가스의 비율이 60%인 경우 표면경도가 1150Hv로 높으면서 확산층만 갖는 두께가 80μm정도인 질화층을 형성되었다.

3) 플라즈마질화시 방출분광분석을 통하여 파장이 391.4nm에서 N₂⁺발광선을 관찰할 수 있었으며, N₂⁺발광선의 세기와 방전전류는 방전가스 중 질소가스의 비율이 높을수록 증가하였다. 플라즈마질화시 N₂⁺발광선의 세기와 방전전류의 양은 플라즈마에서 기판의 표면으로 흡착되는 질소의 양과 비례하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. M. Zlatanovic and W.D. Muenz, Surf. Coat. Technol., **41**, 17 (1990).
2. T. Spalvins, J. Vac. Sci. Technol., **A3**, 2329 (1985).
3. S.R. Brasbury, D.B. Lewis, P.M. Archer and W. Ahmed, Surf. Coat. Technol., **91**, 192 (1997).
4. M. Sarwar, Surf. Coat. Technol., **108-109**, 612 (1990).

5. M. Zlatanovic, Surf. Coat. Technol., **48**, 19 (1991).
6. B.J. Kim, Y.C. Kim and J.J. Lee, Surf. Coat. Technol., **114**, 85 (1999).
7. A.D. Wilson, A. Leyland and A. Matthews, Surf. Coat. Technol., **114**, 70 (1999).
8. B.S. Yilbas and S.M. Nizam, J. Mater. Process. Technol., **105**, 352 (2000).
9. D.J. Kim, Y.R. Cho, M.J Lee, J.M Hong, Y.K Kim, K.H Lee, Surf. Coat. Technol., **116-119**, 906 (1999).
10. Y. Sun and T. Bell, Materials Science and Engineering, **A224**, 33 (1997).
11. P. Buchhagen and T. Bell, Computational Materials Science, **7**, 228 (1996).
12. E.J. Miola, S.D. Souza, M.O. Dionysio, D. Spinelli and C. A. Santos, Surf. Coat. Technol., **116-119**, 347 (1999).
13. F. Debal, J. Bretagne, A. Ricard, M. Jumel, M. Wautelet, J.P. Dauchot and M. Hecq, Surf. Coat. Technol., **98**, 1387 (1998).
14. T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, **3**, 1729 (1990).
15. S. Peter, F. Richter, R. Tabersky and U. Koenig, Thin Solid Films, **377-378**, 430 (2000).
16. U.J. Lee, "Handbook of Metallic materials," Gold, 242 (1997).
17. H.Y. Yang, S.Y. Kim, "Metallic materials," Moon-Woon-Dang, 273 (1991).
18. G.H. Bae, "Plasma/Ion Nitriding," Sam-Mi-Sa, 20 (1996).
19. Editorial board in Sewha, "Surface treatment of metals," Se-Wha, 1125 (1990).
20. B. Edenhoffer, J.G. Conybear and G.T. Legge, "Heat Treatment of Metals," **1**, 6 (1991).