

SCM 435 구조용강의 플라즈마 질화에 관한 연구

이재식 · 김인수* · 유용주
금속공학과

<요 약>

본 연구는 SCM 435 구조용강을 450 ~ 650°C의 온도범위에서 NH₃ 가스유량을 0.5 ~ 2.1 l/min.로 변화시키고, 20 ~ 110분 동안 플라즈마 질화처리하여 강 표면에 생성된 질화층의 두께와 경도 및 조직을 조사하였다.

반응온도 550°C, NH₃ 1.65 l/min.에서 110분 동안 질화 하였을 경우 생성된 질화층의 두께는 260 μ m으로써, 화합물층은 16 μ m 이며, 확산층은 244 μ m로 이것이 최대의 질화층이었다. 한편, 반응온도 600°C, NH₃ 1.65 l/min. 가스유량에서 50분간 반응하였을 때 24 μ m의 최대 화합물층을 얻을 수 있었다.

또한, 화합물층은 450°C와 500°C에서는 γ' - Fe₄N + α - Fe로, 550°C에서는 γ' - Fe₄N + ϵ - Fe₃N으로, 600°C이상에서는 γ' - Fe₄N + α - Fe로 구성되어 있는 혼합상이었다.

550°C, NH₃ 1.65 l/min.에서 80분 동안 질화처리하였을때 생성된 질화층의 최대 표면경도는 Hv 988이었다.

A Study on the Case Hardening of SCM 435 Structural Steel by Plasma Nitriding

Lee, Jae-Sig · Kim, In-Soo* · You, Yong-Zoo
Dept. of Metallurgical Engineering

<Abstract>

The plasma nitriding of SCM 435 structural steel has been studied at the temperature

*한국중공업 기술연구소

between 450°C and 650°C with gas flow rate of NH₃ 0.5 to 2.1 l/min. for 20 to 110 minutes.

The phases of compound layer formed below 500°C and above 600°C was mixture of γ' - Fe₄N and α - Fe phases, while the phases formed 550°C was γ' - Fe₄N and ϵ - Fe₂₋₃N phases.

The hardness of nitrided layer formed at 550°C with gas flow rate of NH₃ 1.65 l/min. for 80minutes was Hv 988.

The thickness of nitrided layer formed at 550°C with gas flow rate of NH₃ 1.65 l/min. for 110minutes was 260 μ m.

The nitrided layer was composed of 16 μ m compound layer and 244 μ m diffusion layer.

1. 서 론

철강의 표면경화처리법으로 침탄법(Carburizing), 질화법(Nitriding) 및 금속삼투법(Metallic cementation)등 많은 방법이 실용화되고 있으나, 그 중에서 철강소지에 철질화물을 얻는 기술의 개발은 1923년 독일의 A. Fry¹⁾ 등이 암모니아 가스중에서 탄소강과 합금강의 가스질화를 연구함으로써 시작되었다.

플라즈마질화법은 J.J.Egan²⁾에 의하여 처음으로 고안되었고, B.Berghaus³⁾등이 많은 연구를 하였으나, 아크발생 제어장치의 기술적인 문제를 해결하지 못함으로써 산업의 응용에 많은 어려움이 있었다. 그후 1960년대 초부터 글로우방전을 이용한 장치개발이 활발하게 진행됨으로서 이온질화가 이용되기 시작하였으며⁴⁻⁵⁾, 그 응용이 활발해지기 시작한 플라즈마질화법은 전기에너지의 이용으로 공해문제가 없고 질화층 두께의 제어가 용이하며, 질화효율이 높다는 장점을 가지고 있기 때문에 최근들어 자동차 산업, 조선 산업과 각종 정밀부품에 널리 이용되어지고 있다.⁶⁻⁹⁾

플라즈마 질화법은 저압의 질소 분위기하에서 음극인 피처리물과 양극사이에 전압을 가하면 피처리물 주위에 글로우방전이 생기고, 이 방전이 질소원자의 표면침투를 용이하게 해줌으로써 질화층을 형성시키는 방법이다⁶⁾.

이러한 플라즈마 질화 Mechanism은 아직도 명확히 규명되어 있지 않으나, 현재 가장 타당한 것으로 받아들여지고 있는 것은 K lbel model⁷⁾이며 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 플라즈마질화는 질화가스의 이온화 과정, 이온들의 음극 표면 스퍼터링과정, 이온들의 음극 표면반응, 형성된 질화물의 음극 흡착과정과 확산과정 등으로 이루어 진다.¹⁰⁻¹²⁾

음극과 양극사이의 전압에 의해서 가속된 가스이온의 충돌에 의해서, 즉 Sputtering에 의해 음극표면에서 방출된 Fe원자는 피처리물 주위의 플라즈마 내에 존재하고 있는 질소 원자들과 결합하여 FeN을 형성한다.

생성된 화합물인 FeN은 흡착작용에 의하여 피처리물 표면에 존재하게 되며, 최외각층으로 부터 질소원자가 내부로 확산침투하여 Fe₂₋₃N(ϵ 상), Fe₄N(γ' 상) 및 백색층(White layer: compound layer)과 확산층(Diffusion layer)을 형성한다.

이러한 일련의 질화물 생성반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹³⁻¹⁶⁾

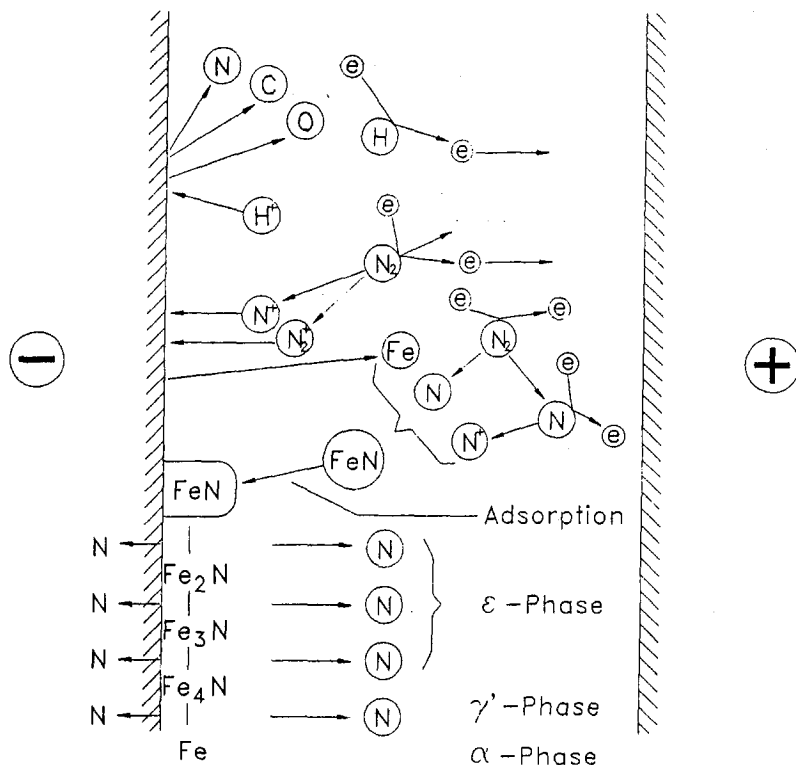
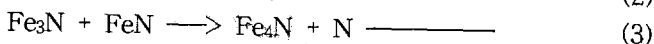
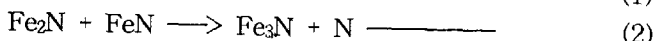
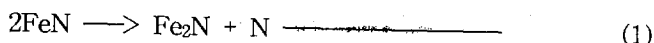
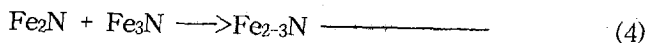


Fig. 1. Principle of plasma-nitriding.



(1)식과 (2)식에 의하여 형성된 Fe_2N 과 Fe_3N 은 다음과 같이 반응하여 ϵ -Nitride인 Fe_{2-3}N 으로 된다.



즉, (3)식과 (4)식에 의하여 형성된 Fe_4N 과 Fe_{2-3}N 이 표면에서 화합물층을 형성하며, (1), (2), (3)식에서 분해된 질소가 내부로 확산하여 확산층을 형성하게 된다.

한편, 수소이온의 역할은 질소이온에 비해 질량이 작으므로 운동에너지가 적어 음극 스퍼트링이나 온도 상승에 미치는 영향은 작지만, 음극표면의 산화물을 환원시키거나, 글로우 방전을 용이하게 함과 동시에 안정화시키는데 기여하는 것으로 알려져 있다^{15,17)}.

플라즈마질화의 반응 속도는 사용가스의 종류와 압력에 따라 달라지며, 일반적으로 사용되는 가스는 $(\text{H}_2 + \text{N}_2)$ 의 혼합가스, NH_3 가스, 또는 $(\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{Ar} + \text{X})$ 의 혼합가스등이다.

가스압력이 최적조건의 이온질화처리를 위한 압력보다 너무 낮으면 음극 표면에서 분리

되는 철 원자의 자유경로(Mean free path)가 길어져 플라즈마내에서 질화물이 형성될 기회가 적어지며, 그 결과 질화물이 흡착되는 속도가 늦어지고 화합물층과 확산층이 감소하게 된다. 또한 가스압력이 최적조건인 압력보다 너무 높으면, 음극표면에서 분리되는 철 원자의 자유경로가 짧아져 암모니아 가스가 분해될 확률이 적어짐으로서 플라즈마내의 질소 이온이 감소하게 되어 질화층의 깊이가 감소한다.^{9,18,19)}

이러한 원리를 이용한 플라즈마질화처리는 일반적인 표면경화 방법들보다 낮은 온도에서 처리하므로써 부품의 변형이 없고 화합물층의 성분 및 질화층의 두께조절이 용이하여 기계적 성질을 향상시킴과 동시에 장치의 자동화가 용이한 것등의 많은 특징이 있다.

자동차와 각종 정밀부품등에서 기어(Gears)류, 축(Shafts, Axles)류, 밸브 (Valves)류, 부속품(Fittings), 공구부품(Tool Parts), 볼트(Bolts), 후렌지(Flanges) 등에 사용되고 있는 SCM 435 구조용강은 충격, 비틀림 및 굽힘등의 복잡한 하중을 받게 되며, 이러한 하중들에 견딜 수 있는 기계적 성질과 아울러 내부식성, 내마모성과 인성이 동시에 요구되고 있다. 이상과 같은 요구조건들을 만족시키기 위한 표면경화 처리법의 하나가 플라즈마 질화법이다.

따라서, 본 연구는 NH₃ 가스를 사용하여 SCM 435 구조용강을 플라즈마 질화처리하여 그 처리방법에 대한 최적의 조건 및 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편

본 실험에 사용된 시편은 합금강인 SCM 435 구조용강으로서, 시편의 화학 조성은 Table 1과 같으며, 그 규격은 Fig. 2와 같이 실험조건에 적합한 치수와 형태로 제작하였다.

Table 1. Chemical composition of SCM 435

Element	C	Si	Mn	P	Ni	S	Cr	Mo	Al
wt%	0.37	0.226	0.775	0.013	0.024	0.010	1.1	0.18	0.029

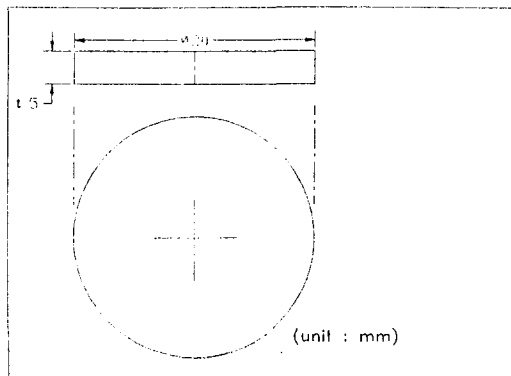


Fig. 2. Schematic diagram of SCM435 structural steel specimen.

2.2. 예비 열처리

각 시편마다 표준화된 조직을 얻기 위하여, 시편 제작후 수직형 진공관상로(∅35 × 900 mm, 5Kw)를 사용하여 850℃온도에서 60분간 유지한 후 노냉(어닐링처리)하였다.

2.3. 질화처리

플라즈마 질화처리를 위하여 최대출력 10Kw(직류전압 3,000V)인 플라즈마 질화로(Plasma nitriding furnace)를 자체 제작하여 사용하였으며, 실험장치의 개략도는 Fig. 3과 같다.

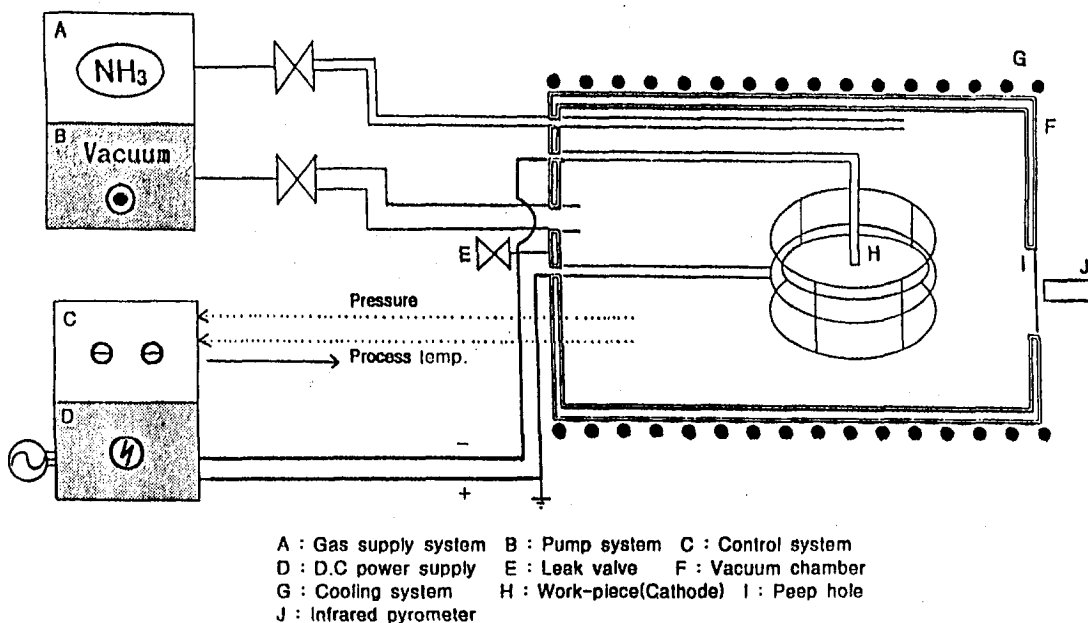


Fig. 3. Schematic diagram of plasma nitriding experimental apparatus.

시편의 표면에 존재하는 피막들을 제거하기 위하여, Trichoroethylene ($\text{ClCH}_2\text{CCl}_2$) 을 사용하여 세정한 후, 로에 장입하였다. 노내의 분위기 조절을 위하여 0.8Torr로 감압하고, 고순도 NH_3 가스를 3회 흘려 보낸 후, 다시 0.8Torr의 진공이 되도록 조정된 다음 플라즈마를 발생시켰으며, 가스유량은 유량계(Fisher, No.448-225)를 사용하여 0.44 l/min. (0.8Torr), 1.2 l/min. (1.4Torr), 1.65 l/min. (1.8Torr), 2.1 l/min.(2.1Torr) 로 변화시켰다.

플라즈마 질화처리는 450 - 650°C 온도범위에서 20분, 50분, 80분, 110분 동안 행하였으며, 온도 측정은 적외선방사온도계(Minolta, IR-308)를 사용하였다.

소정의 실험조건하에서 플라즈마 질화처리를 한 후, 질화처리된 시편은 0.8Torr에서 30 분 동안 노냉시킨 다음 공냉하였다.

2.4. 시편의 조직검사

시편은 연마(#1200)한 후 나이탈에 부식한 다음 광학현미경(CariZeiss, EL -Einsatz)으로 화합물층을 관찰하였다. 또한 형성된 화합물층은 주사전자현미경(JEOL, JSM820)으로 관찰하고 그 성분을 분석하였다.

2.5. 경도 시험

시편의 경도 변화를 측정하기 위하여 마이크로 비커스 경도시험기(Matsuzawa Seiki, MXT70)를 사용하였으며, 이때 하중은 100gf/15sec 이었다. 또한 확산층의 두께를 측정하기 위하여 모재 경도의 깊이까지 경도를 측정하였다.

2.6. X-선 회절 시험

각 시편을 경화층의 깊이에 따라 존재하는 성분을 분석하기 위하여 X-선 회절분석(Rigaku, D/Max-1A)을 행하였으며 그 측정조건은 아래와 같다.

Target/Filter	Cu-k α /Ni
Voltage/Current	40Kv/20mA
Scan speed	5 ° /min.
Step size	0.020
Scan range start	25 °
Scan range stop	115 °

3. 실험결과 및 고찰

질화처리된 시료의 질화층은 일반적으로 화합물층과 확산층으로 구성되며 가스질화처리는 화합물층의 두께제어가 어렵지만, 플라즈마 질화는 처리조건을 달리 해줌으로써 질화층내의 화합물층 또는 확산층을 제어 할 수 있다²⁰⁾.

일반적으로 SCM 435는 Cr, Mo, Mn, Al 등의 경화 가능원소가 많이 함유되어 있기 때문에 플라즈마 질화처리를 함으로서 질소의 확산, 침투에 따른 표면 경화가 쉽게 일어나게 하는 것이다.

450 - 650°C의 온도범위에서 NH₃ 가스를 2.1 l/min.의 유량으로 20분 동안 플라즈마 질화처리한 SCM 435의 X-선 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

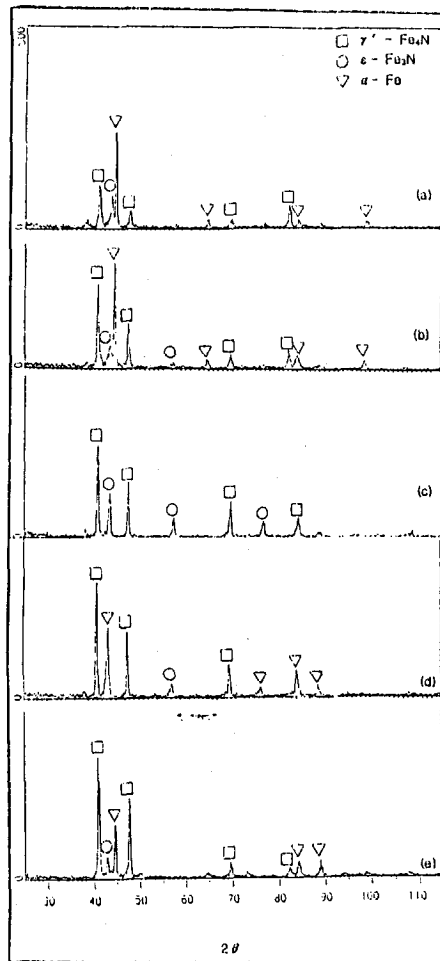


Fig. 4. XRD patterns of SCM435 structural steel plasma nitrided;
2.1 l/min., 20min..

a) 450°C, b) 500°C, c) 550°C, d) 600°C, e) 650°C

그림에서 보는 바와 같이 550°C에서는 γ' - Fe₄N이 주상으로 존재하며 ϵ - Fe₃N이 공존함을 보여주고 있다. 그러나 450°C와 500°C에서는 미반응된 α - Fe가 잔존하고 있으며, 600°C 및 650°C에서는 γ' - Fe₄N이 주상으로 존재하지만 ϵ - Fe₃N이 소멸되고 α - Fe가 성장하는데 이것은 질화층이 온도에 따라 $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ 으로 공석변태가 일어나기 때문이다.

NH₃ 1.65 l/min., 반응시간 20 - 110분 조건에서 온도변화에 따른 질화층의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 550°C, 1.65 l/min.일 때 최대 질화층을 형성하고 있으나, 550°C 이상에서는 급격하게 감소함을 알 수 있다.

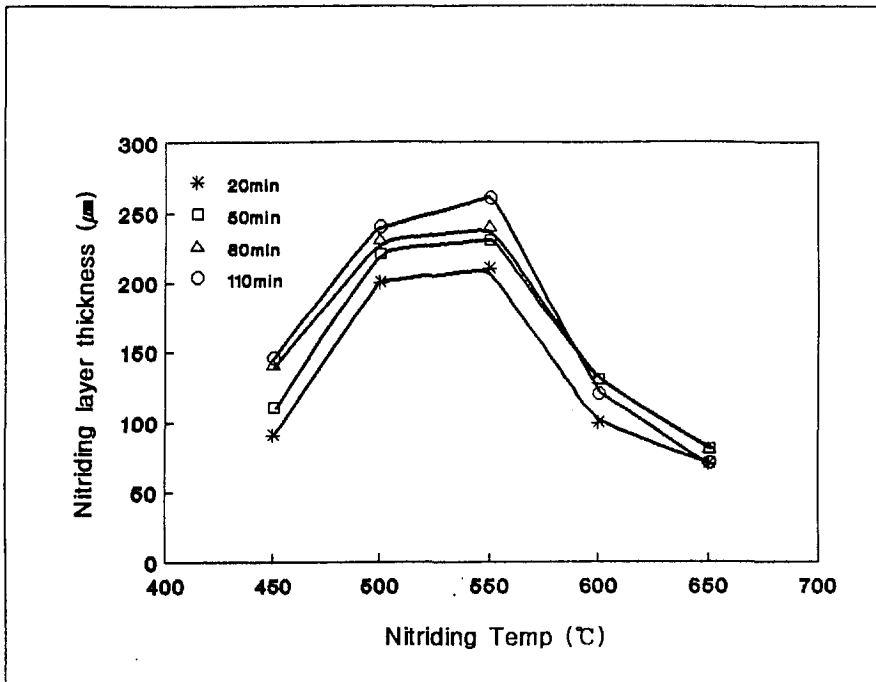


Fig. 5. Effect of temperature on the thickness of nitriding layer of SCM435 structural steel plasma nitrided at NH₃ 1.65 l/min. for various time

이는 고온에서는 NH₃ 가스의 분해가 왕성하지만 강한 방전압에 의한 스퍼터링효과가 질소원자의 침투, 확산에 방해²¹⁾를 일으키는 것으로 사료된다.

가스유량 1.65 l/min., 반응시간 20분에서 450 - 650°C의 온도에 따른 화합물층의 두께 변화를 Photo. 1에 나타내었다.

사진에서 보는바와 같이 온도가 증가함에 따라 화합물층의 두께는 증가하며, 650°C에서는 감소함을 알 수 있다. 이상과 같이 반응온도의 변화는 화합물층의 두께에 큰 영향을 미치며 550°C에서 최대치를 나타낸다.

450 - 650°C의 반응온도에서 1.65 l/min.의 가스유량으로 반응시킨 시편의 시간에 따른 질화층의 두께 변화를 Fig. 6에 나타내었고, Photo. 2는 시간이 화합물층에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

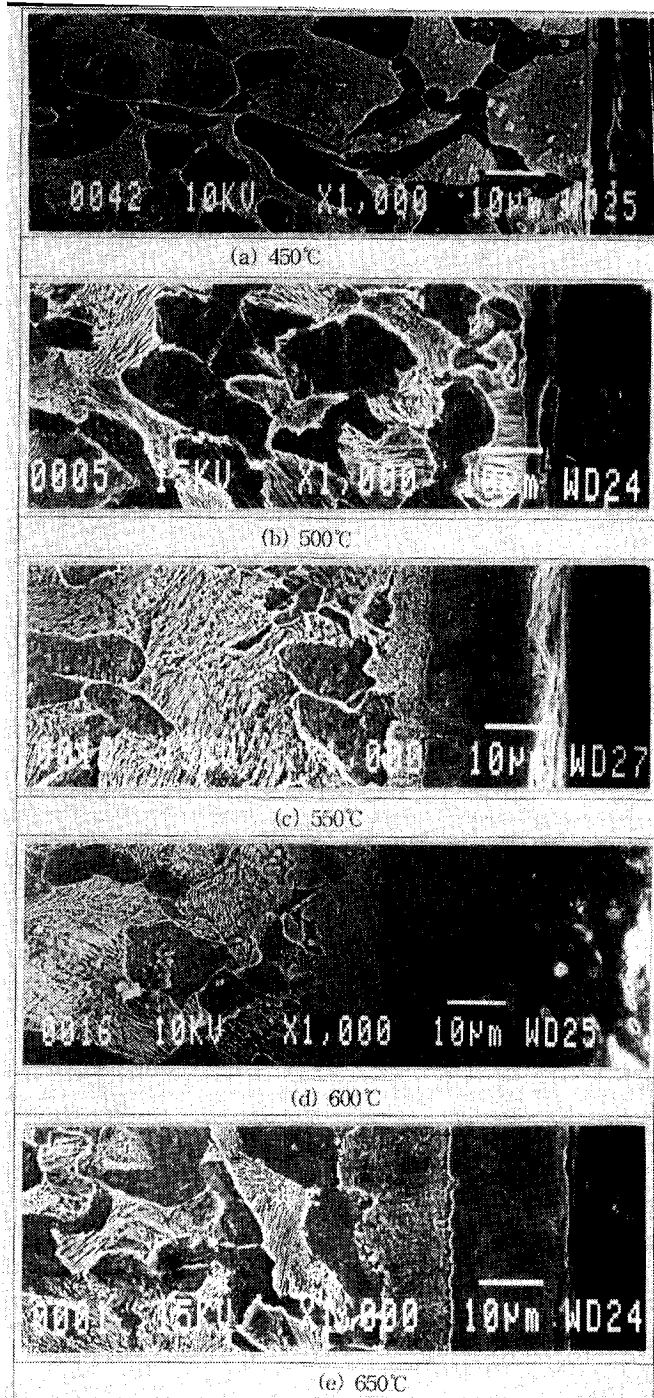


Photo. 1. Scanning electron micrographs of the compound layer of SCM435 structural steel plasma nitrided for 20min. at NH_3 1.65 ℓ /min. and various temperature. a) 450°C, b) 500°C, c) 550°C, d) 600°C e) 650°C

그림과 사진에서 보는 바와 같이 반응시간이 20 - 80분까지는 화합물층이 증가하며, 110분까지 처리했을 경우는 같은 두께를 유지하였다. 이는 시간에 영향을 받지만 장시간 반응 하였을 경우에는 거의 같은 두께를 유지함으로써 장시간의 영향이 크지 않음을 알 수 있다.

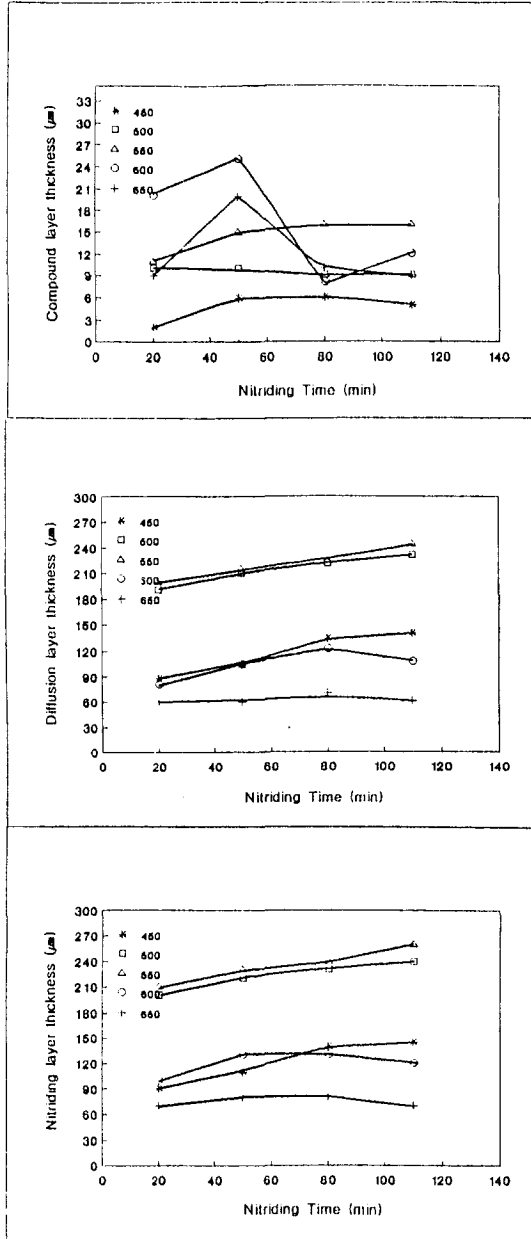


Fig. 6. Effect of time of the thickness of compound layer of SCM435 structural steel plasma nitrided at NH_3 1.65 l/min. and various temperature.

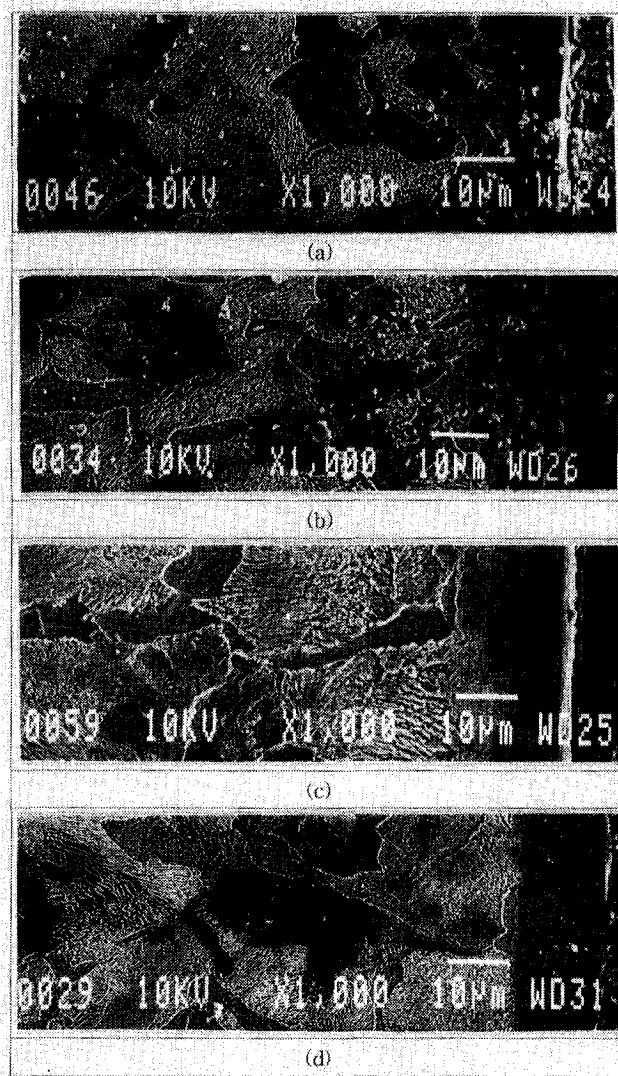


Photo. 2. Scanning electron micrographs of the compound layer of SCM435 structural steel plasma nitrided at 550°C and NH_3 1.65 l/min. for various temperature.

a) 20min., b) 50min., c) 80min., d) 110min.

반응온도 550°C, 1.65 l/min. 가스 유량으로 20 - 110분 동안 반응시킨 시편의 경도변화를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 시간의 증가에 따라 큰 폭의 차이를 보이고 있지 않음을 알 수 있다. 표면에서 40 μm 까지는 급격한 경도의 감소를 보이지만 40 μm 부터 270 μm 까지는 Hv 330정도로 표면경도가 시간에 관계없이 일정하게 나타나며 시간의 증가에 따라 깊이도 증가하였다.

따라서 시간이 증가함에 따라 질화층의 경도는 증가하지만 550°C에서 가장 높은 경도를 나타내었으며 고온으로 처리 하였을 경우에는 오히려 경도가 감소함을 알 수 있다. 또한 표면에서 40 μm 까지는 급격한 경도의 감소를 보이지만 40 μm 이하에서는 깊이에 따라 경도가

아주 서서히 감소하면서 모재의 경도에 이르고 있음을 보여준다.

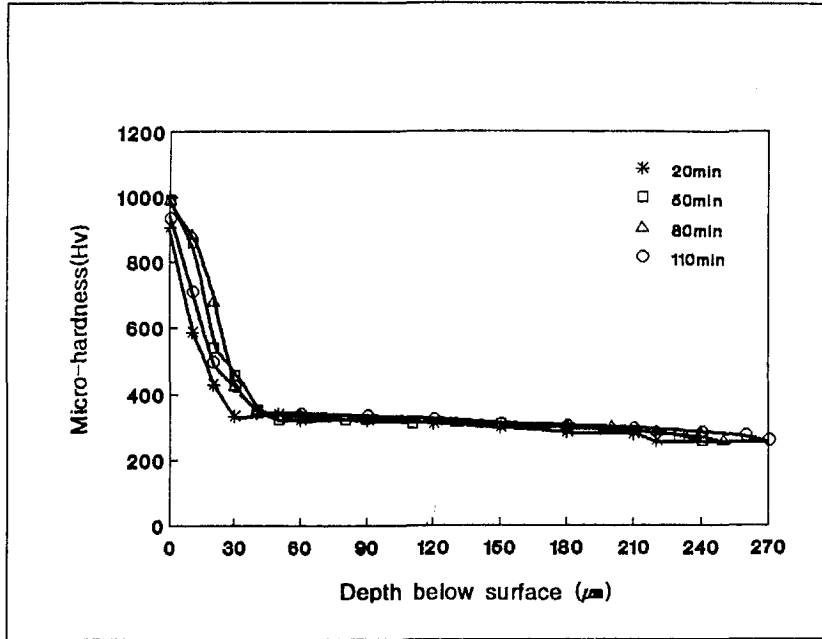


Fig. 7. Micro-hardness profiles from surface of SCM435 structural steel plasma nitrided in NH_3 1.65 l/min. at 550°C for 20, 50, 80, 110min.

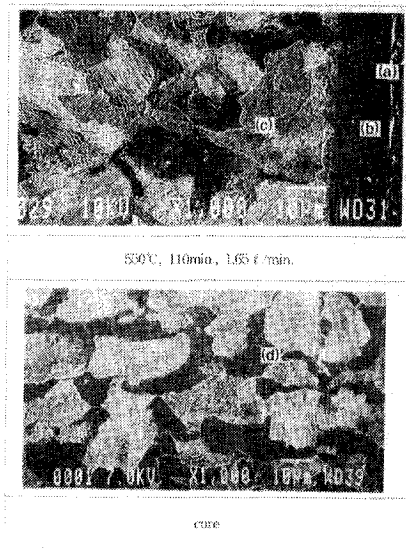


Photo. 3. Scanning electron micrographs of the nitriding layer of SCM435 structural steel plasma nitrided at 550°C in NH_3 1.65 l/min. for 110min.

a) surface, b) compound layer, c) diffusion layer, d) core

이러한 결과는 $40\mu\text{m}$ 정도까지는 화합물층을 이루고 있고 그 이하에서는 확산층인 것으로 사료된다. 이와같이 확산층의 경도가 모재의 경도보다 높은 것은 재료중에 함유된 질화물 형성원소가 미세한 질화물로서 기지중에 분산 석출하기 때문인 것으로 사료된다¹³⁾.

즉, 첨가원소와 질소에 의해 생성된 미세한 질화물이 모재에 변형 등의 영향을 주지 않고 기지중에 분산석출 하는 것이 가장 큰 원인이며 온도가 높아짐에 따라 생성된 질화물이 조대화되어 석출로서의 영향이 감소하여 경도가 저하하는 것으로 생각된다. 또한 확산층은 냉각과정에 따라 과포화되어 고용된 질소가 Fe_4N 으로 되어 기지중에 석출하며, 이 석출물은 비교적 크고 큰 석출 왜곡을 일으키지 않기 때문에 확산층의 경도상승이 작게 일어난다²²⁾.

550°C , 110분, 1.65 l/min. 의 조건에서 질화한 시편의 조직을 Photo. 3에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 각 지점에 따라 조직의 차이점이 보이고 있지만 확산층과 모재와는 큰 차이점을 볼 수 없다. 이는 확산층이 시편의 기지중에 미세한 질화물이 존재¹³⁾하기 때문인 것으로 사료된다.

플라즈마 질화처리에 사용되는 분위기 가스는 일반적으로 $\text{N}_2\text{-H}_2$, $\text{NH}_3\text{-H}_2$, $\text{N}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2$ 이며 연질화처리를 행하는 경우에는 이런 가스계에 CH_4 , C_3H_8 이나 CO 등의 가스가 소량 첨가 되고 있다. 플라즈마 질화처리의 경우 이러한 여러가스의 조성 비율을 변화시켜 질화층 특히 화합물층의 생성을 제어할 수 있다. 이와같이 플라즈마 질화처리 시킨 강의 표면은 화합물층으로 이루어지게되며, 이 화합물층은 강의 기지를 구성하고 있는 철 및 강중에 함유된 질화물의 형성 원소가 질화물로 된 것이다²²⁾.

550°C , 20 - 110분의 처리조건에서 가스유량 $0.44 - 2.1\text{ l/min.}$ 의 변화에 따른 질화층의 두께변화를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 유량이 증가함에 따라 질화층은 증가 하며 1.65 l/min. , 110분간 처리하였을 때 최대의 질화층이 형성되고 그 두께는 $260\mu\text{m}$ 이다. 그러나 2.1 l/min. 일 때에는 시간에 관계없이 질화층이 감소함을 알 수 있다.

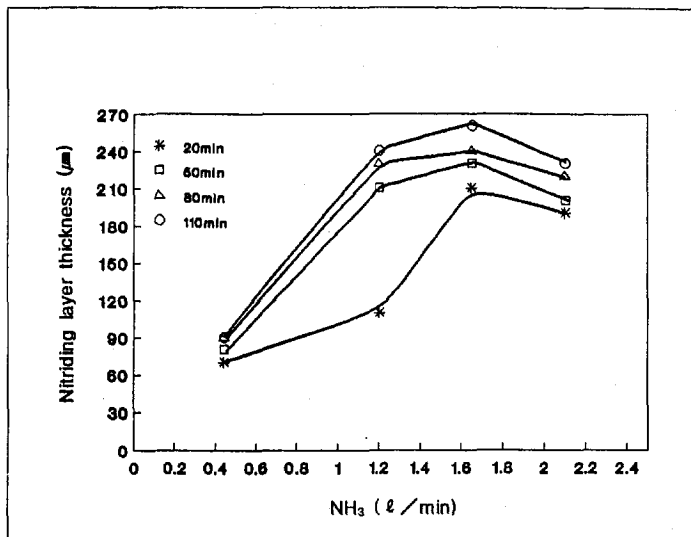


Fig. 8. Effect of NH_3 flow rate on the thickness of nitriding layer of SCM435 structural steel plasma nitrided at 550°C for various time.

이는 가스압력이 최적조건의 압력보다 너무 낮으면 음극 표면에서 분리되는 철 원자의 자유경로(Mean free path)가 길어져 플라즈마내에서 질화물이 형성될 기회가 적어지며, 그 결과 질화물이 흡착되는 속도가 늦어져서 화합물층과 확산층이 감소하게 되기 때문이다. 또한 가스압력이 최적조건의 압력보다 너무 높으면, 음극표면에서 분리되는 철 원자의 자유경로가 짧아져 암모니아 가스가 분해될 확률이 적어짐에 따라, 플라즈마내의 질소 이온이 감소하게 되어 질화층의 깊이가 감소한다^{9, 18, 19)}

550℃, 110분의 조건에서 가스유량의 변화에 따른 질화층의 변화를 Photo. 4에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 가스유량이 증가함에 따라 질화층의 두께는 증가 하지만 그 이후는 오히려 뚜렷하게 감소하는 경향을 볼 수 있다. 그리고 고온에서는 가스유량에 관계없이 질화층이 급격히 감소함을 알 수 있었다.

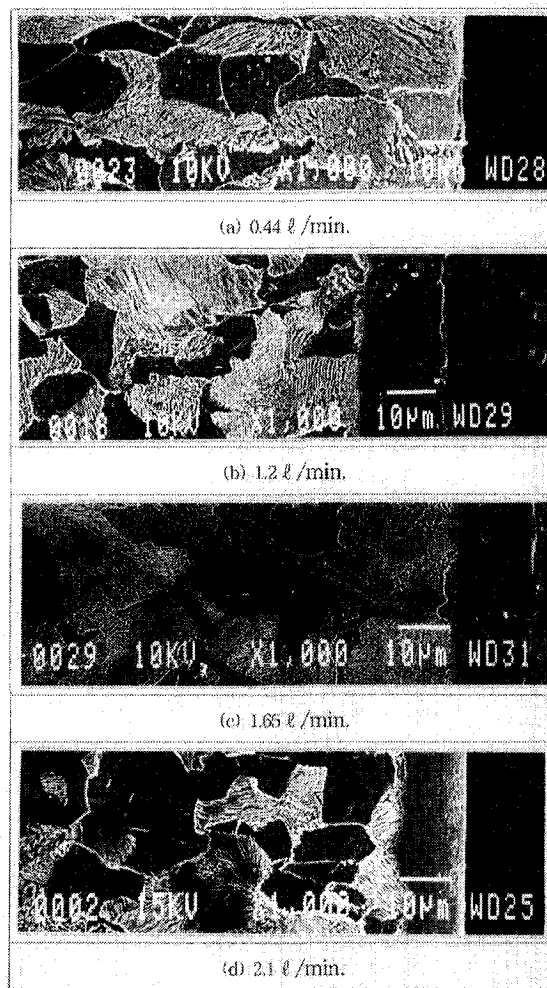


Photo. 4. Scanning electron micrographs of the nitriding layer of SCM435 structural steel plasma nitrided for 110min. at 550℃ in various NH_3 flow rate.

a) 0.44 l/min., b) 1.2 l/min., c) 1.65 l/min., d) 2.1 l/min.

이는 고온에서 방전 전압이 크기 때문에 NH_3 가 분해되어 질소 원자가 표면으로의 침투와 확산에 많은 방해를 받게 되기 때문인 것으로 사료된다²¹⁾.

4. 결 론

SCM 435 구조용강을 450 - 650°C의 온도범위에서 NH_3 가스유량을 0.44 - 2.1 l/min.로 변화하여 20 - 110분 동안 플라즈마 질화 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 플라즈마 질화처리하여 생성된 질화층중의 화합물층은 450°C와 550°C에서는 γ' - Fe_4N + α - Fe로, 550°C에서는 γ' - Fe_4N + ϵ - Fe_3N 으로, 600°C 이상에서는 γ' - Fe_4N + α - Fe로 구성되어 있는 혼합상이었다.

2) 반응온도 550°C, 반응시간 80분 및 1.65 l/min.의 NH_3 유량조건으로 플라즈마 질화처리하여 생성된 질화층의 최대 표면경도는 Hv 988 이었다.

3) 600°C, NH_3 1.65 l/min., 50분에서 생성된 질화층중의 최대 화합물층의 두께는 24 μm 이었다.

4) 반응온도 550°C, NH_3 1.65 l/min., 110분 동안 질화 처리하였을 경우 화합물층의 두께는 16 μm 이었고, 확산층의 두께는 244 μm 로서 260 μm 의 최대 질화층을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A.Fry, "Stickstoff in Eisen, Stal and Sonderstal", Kruppsche Monatshefte, 43, (1923), pp137.
2. J.J Egan, U.S. Patent 3181029, (1931).
3. B.Berghaus, U.S. Patent 3181029, (1965).
4. B.Edenhofer and T.J.Bewley, "Low temperature ion nitriding : Nitriding at temperature below 500°C for tool and precision machine parts". Heat treatment (1976), Metal Soc., London, (1978), pp7~13.
5. A.S, Korhonen and E.H. Sirvio, "A new low pressure plasma nitriding method", Thin solid films, 96, (1982), pp103~108.
6. A.Marclniak and T.Karpinsk; "Comparative studies on energy consumption in installations for ion and gas nitriding", Ind. Heat., April, (1980), pp42~44.
7. C.K.Jones, S.W.Martin, D.J. Sturges and M.Hudis, "Ion Nitriding" Heat treatment (1973), Metal Soc., London, (1975), pp71~76
8. 山中 久産, "イオン 窒化法", 日刊工業新聞社, (1976).
9. B.Edenhofer, "Production ion nitriding", Metal Progress, March, (1976), pp181-185.

10. 摩蒔 立男, "薄膜作成の基礎".
11. 日本電子工業(株), "イオン 窒化法".
12. J.Kobel, "Die Nitridschichtbildung bei der Glimmentladung". Forschungsbericht des Landes NRW Nr 1555, Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen, (1965).
13. B.Chapman, March, Glow discharge processes sputtering and plasma etching, John Wiley & Sons, (1980).
14. H.Wilhelmi, S.Stramke und H.C.pohl, Harterei -tech. Mitt., Vol.37, (1982), pp263.
15. L.I.Maissel, Physics of thin films, VolIII, Academic press (1986).
16. B.Edenhofer; "Heattreatment of metals, (1974), 23.
17. A.Szabo and H. Wilhelmi, Plasma chemi. plasma processing, Vol.4, (1984), pp89.
18. Lakhtin Yu. M. Kogan Ya. D., Electronnaya Obrab. Mater., (1976), pp13.
19. 會根 鏡, 山中 久産, "鐵の鋼のイオン窒化について", 日本金屬學會誌, Vol.40, (1976), pp 908-918.
20. B.Edenhofer; "Heat treatment of metals, (1990), pp85-92B.
21. K.Ozbayal, O.T.Inal and A.D.Roming ; Met.Sci. and Eng., 78(1986), pp179-191.
22. P.A.Dearnley, A.Namvar, G.G.A. Hibberd, "Some observations on plasma nitriding austenitic stainless steel.", Plasmasurfaces eng. Vol I.(1989), pp219-255.