

플라즈마 질화법에 의한 SKD 11 공구강의 표면 경화에 관한 연구

이재식 · 공경준* · 유용주
금속공학과

<요 약>

본 연구는 온도범위 450 - 650°C, NH₃ 가스유량 0.5 - 2.1 l/min., 처리시간 20 - 110분의 조건에서 SKD 11 냉간 금형용 공구강을 플라즈마 질화처리하여 강 표면에 생성된 질화층(화합물층 및 확산층)의 조성 및 두께와 각각의 경도값을 조사하여 질화의 최적조건을 찾고자 하였다. 반응온도 550°C, NH₃ 2.1 l/min., 반응시간 110분일 경우 14 μ m의 최대 화합물층을 얻었으며, 반응온도 550°C, NH₃ 1.65 l/min.로 110분간 반응시켰을 때 생성된 확산층은 210 μ m였으며, 최대 질화층은 220 μ m이었다.

또한, 플라즈마 질화처리한 SKD 11 냉간 금형용 공구강 표면과 화합물층을 XRD로 분석한 결과 450°C와 500°C에서는 γ' -Fe₄N + α -Fe로, 550°C에서는 γ' -Fe₄N + ϵ -Fe₂₋₃N, 그리고 600°C 이상에서는 γ' -Fe₄N + α -Fe로 구성되어 있는 혼합상이었다. 550°C, NH₃ 1.65 l/min., 80분간 질화처리 하였을 때 생성된 질화층의 최대표면경도는 Hv 1100이었다.

A Study on the Case Hardening of SKD 11 Tool Steel by Plasma Nitriding

Lee, Jae-Sig · Kong, Kyeong-Joon* · You, Yong-Zoo
Dept. of Metallurgical Engineering

<Abstract>

* 한국전자 종합연구소

The plasma nitriding of SKD 11 tool steel has been studied at the temperature between 450°C and 650°C with gas flow rate of NH_3 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 mixtures of γ' - Fe_4N and α - Fe phases, while the phases formed at 550°C was γ' - Fe_4N and ϵ - Fe_{2-3}N phases.

The thickness of compound layer formed at 550°C with gas flow of NH_3 2.1 l/min. for 110minutes was 14 μm .

The thickness of nitrided layer formed at 550°C with gas flow rate of NH_3 1.65 l/min. for 110minutes was 220 μm .

The nitrided layer was composed of 10 μm compound layer and 210 μm diffusion layer.

The hardness of nitrided layer formed at 550°C with gas flow rate of NH_3 1.65 l/min. for 80minutes was Hv 1100.

1. 서론

금형 공구강의 내구성 향상, 제조원가 절감을 위하여 가장 많이 사용되고 있는 질화처리에는 가스 질화법, 연질화법, 플라즈마 질화법등이 있으며 최근 공해문제가 제기되면서 공해가 없고 질화속도가 빠르며 질화층 두께와 표면의 화합물층 조성을 쉽게 조절할 수 있는 플라즈마 질화법의 이용이 널리 보급되고 있다. 또한 생성된 질화층은 내마모성, 내피로성, 텀퍼링 저항성, 내열피로성, 이형성, 내식성, 내산화성 등에 우수한 효과가 있는 것으로 알려져 있다.

플라즈마 질화는 화학적 불활성 특성을 띄는 중진공(Medium vacuum)영역인 1 - 10Torr(0.1 - 100MPa)의 낮은 가스압력하에서 발생하는 글로우 방전(Glow discharge), 즉 이온들과 전자들이 반응해서 보라빛을 발생하는 글로우 중성원자를 이용한 공정이다.

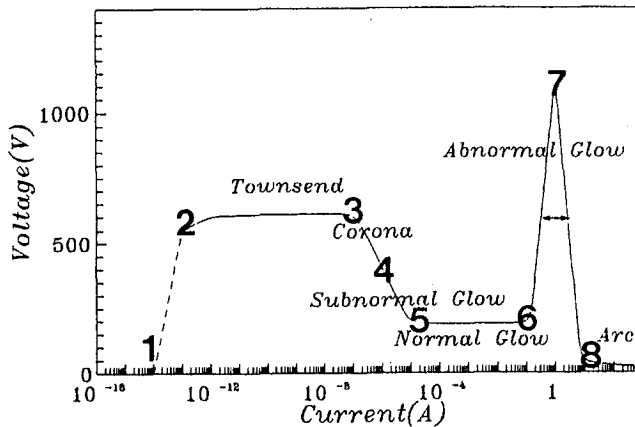


Fig. 1. Current-voltage characteristics of glow discharge.

네온(Neon)방전관의 일반적인 전류-전압곡선¹⁾을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 음극과 양극, 두 전극간에 점차적으로 직류전압을 증가시키면 밀폐된 낮은 압력하의 가스들이 이온화 되면서 전류가 흐르게 되며 초기영역(1-2구간)에서는 전압의 증가에 따라 비례적으로 전류가 증가하게 된다. 제1영역(2-3구간)인 타운센드 방전(Townsend discharge)영역에 들어서면 일정 전압에서 더욱 전류가 증가되며, 전류의 증가에 따라 급격히 전압이 강해한다(3-5구간). 이 초기방전 영역을 거친 후 다시 일정 전압(5-6구간)에서 전류가 증가하는 정상 글로우 방전(Normal glow discharge)이 일어나며 이 글로우 방전은 음극전체를 감싸게 되나 전류밀도가 낮아서 강도(Intensity)는 작다.

그리고 더욱 직류전류를 증가시키면 비정상 글로우 방전(6-7구간)에 들어서게 되며 이때 음극전체를 둘러싼 방전의 강도가 높고 전류밀도도 충분히 높아서 이온질화(Ion/Plasma nitriding), 이온 플레이팅(Ion plating)등 플라즈마를 이용한 공정들이 이 영역에서 수행된다.

그러나 직류전류가 더욱 증가되면 전압이 급격히 강해하고(7-8구간), 방전이 음극의 일부에만 집중되는 아크방전(Arc discharge)이 일어나며 이때 집중된 방전에너지는 상당히 높아서 국부적인 용융(Partial melting)이 일어나 시편표면에 손상을 입히게 되므로 이 영역으로의 이동을 억제해야 한다.

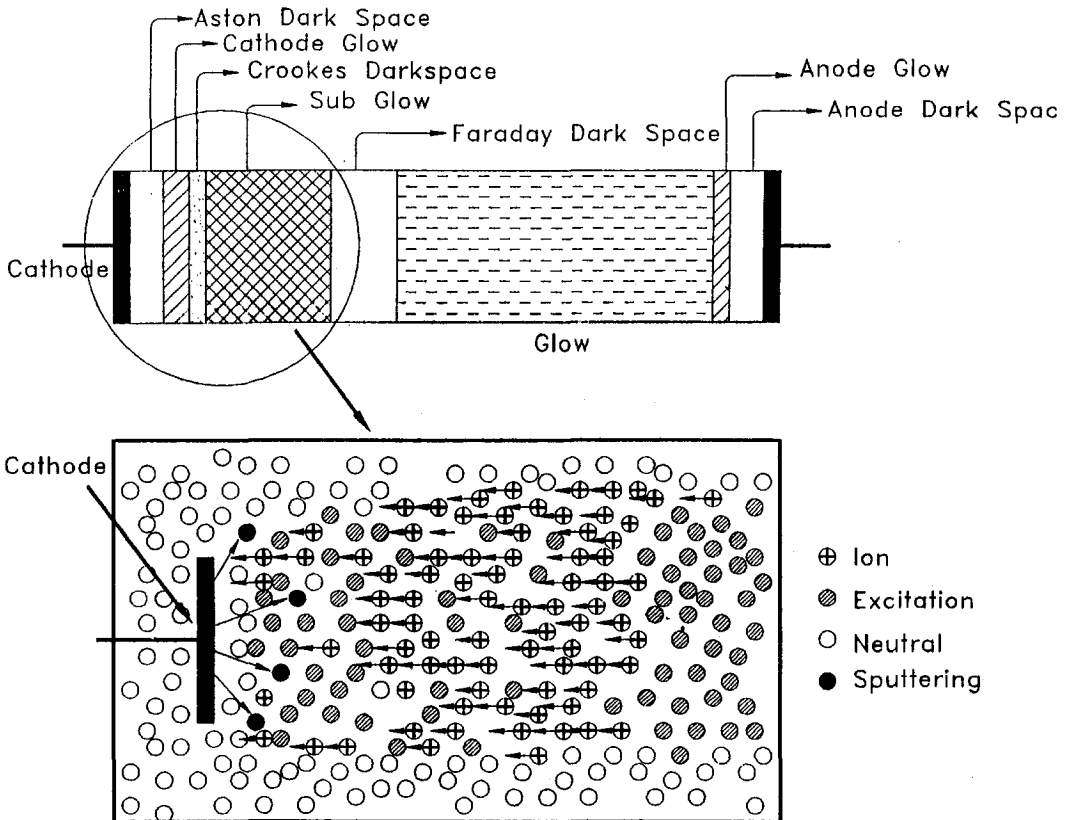


Fig. 2. General types of D.C glow discharge & state of the molecular.

직류 글로우 방전의 상태와 분자상태의 모형을 Fig. 2에서 보여주고 있다. 음극에서 방사되는 전자의 에너지는 1 eV정도의 에너지밖에 가지지 않기 때문에 기체분자와의 상호작용이 없고 광도가 낮으며 공간전하는 주로 양이온이 지배하므로 음극 근방에 아스톤 암흑부(Aston dark space)를 만들고, 다음으로 여기(Excitation)된 기체분자에서 기체고유의 광자(Photon)를 발하는 곳이 음극 글로우(Cathode glow)부이며 가장 광도가 높다. 더욱이 전자가 가속됨에 따라 기체분자의 이온화(Ionization) 및 재결합(Recombination)이 일어나므로 공간 전하밀도가 가장 높다. 다수의 이온과 저속전자가 생성되는 부분을 크룩스 암흑부(Crookes dark space)라 하며 여기에서 생성된 저속전자가 가속되어 기체분자를 여기시켜 발광하는 부분이 부 글로우(Sub glow or negative glow)부분이다.

플라즈마 질화의 메카니즘으로 현재 가장 타당한 것으로 알려져 있는 것은 K lbel model²⁾이며 1)질화가스의 이온화 과정 2)이온들의 음극 스퍼터링 과정 3)이온들의 음극 표면반응 즉 표면에 형성된 질화물의 음극 흡착과정과 확산과정등으로 이루어 진다.

플라즈마 질화법은 가스비율 및 조성, 처리시간, 처리온도 등의 여러 공정변수인자(Process variable factor)들을 변화시킴으로써 Fig. 3에서 보는 바와 같이 여러개의 서로 다른 층들을 선택적으로 생성, 제어가 가능하다.

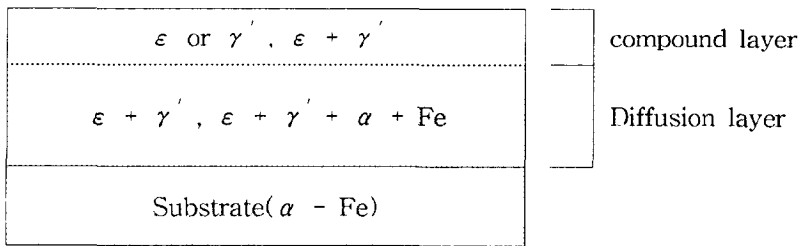


Fig. 3. Schematic diagram of the general structure of plasma nitrided layer³⁾.

여기서 ϵ 상은 주로 $Fe_{2-3}N$ 으로 구성되어 있고 질소와 수소 분위기하에서 생성되며 매우 취약하고 단단한 성질을 지니고 있다. 또한 γ' 상 보다는 소성변형이 적고 내식성이 높은 것으로 알려져 있다. 또한 γ' 상은 주로 Fe_4N 으로 구성되어 있고 철과 질소의 화학반응에 의해 생성되며 매우 강하고 표면다공질층이 없으며 표면연마시 질화층 박리가 발생하지 않는다. 또한 광택이 미려하고 ϵ 상 보다 연성이 좋은 성질을 띄고 있다. 그리고 화합물층(Compound layer)은 주로 ϵ 상, γ' 상, $\epsilon + \gamma'$ 상으로 구성되어 있고 복합층을 형성하며 복합상인 경우 내부의 자체 응력으로 인하여 균열이 생기기 쉽고 내부 저항력이 약하다. 그러나 단상인 경우 면다공질층이 발생하지 않고 균열에 강하며 조직이 치밀하고 내부응력이 전혀 없다.

플라즈마 질화처리에 의한 표면의 화합물층은 질소가 풍부한 동시에 ϵ 상($Fe_{2-3}N$) 및 γ' 상(Fe_4N)의 혼합상으로 되어 있다.

SKD 11강은 냉간단조금형(Cold work forging die), 샤프트(Shaft), 핀(Pin), 스크류(Screw), 스크류 헤드(Screw head), 냉간가공용 펀치(Cold work punch), 플라스틱 금형부(Parts of plastic molding), 절삭공구(Cutting tool), 탭(Tab) 등에 사용되고 있다⁴⁻¹²⁾.

따라서 제품화된 SKD 11 냉간 금형용 공구강은 충격, 비틀림 및 굽힘 같은 복잡한 하중을 받게 되며 이러한 하중들에 견딜 수 있는 기계적 성질과 아울러 내식성, 내마모성과 인성이 동시에 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 글로우 방전내에서 NH_3 가스를 이용하여 SKD 11 냉간금형용 공구강의 플라즈마 질화처리의 최적조건과 기초자료를 얻고자 하는데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

2.1. 시편가공 및 준비

본 실험에 사용된 시편은 SKD 11 냉간금형용 합금공구강으로서, 시편의 화학적 조성은 Table 1과 같으며, 시편 규격은 $20\phi \times 5\text{mm}$ 의 크기로 제작하였다.

Table 1. Chemical composition of SKD11 tool steel

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
Wt.%	1.426	0.178	0.407	0.023	0.014	11.20	1.101	0.283

2.2. 예비 열처리

각 시편마다 표준화된 조직을 얻기 위하여, 시편 제작 후 수직형 진공관상로($\phi 35 \times 900$ mm, 5Kw)를 사용하여 850°C 온도에서 60분간 유지한 후 노냉(어닐링처리)하였다.

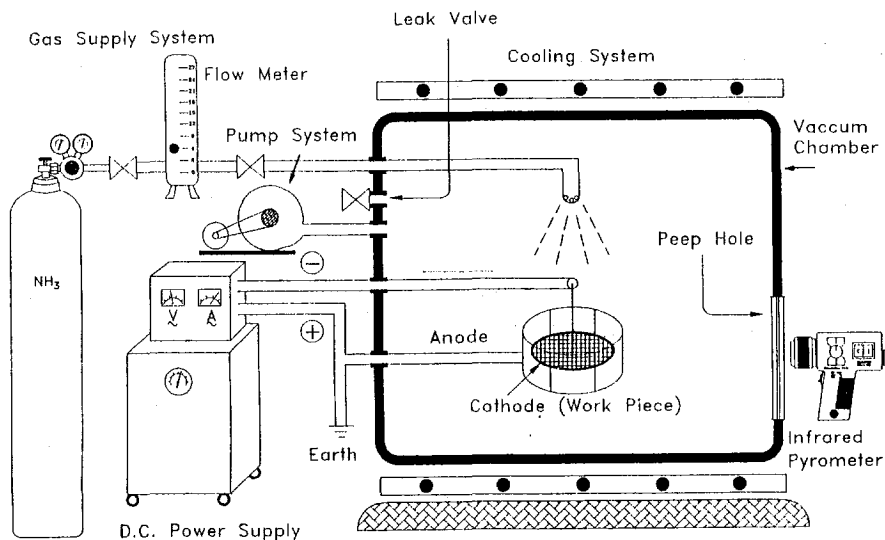


Fig. 4. Schematic diagram of Plasma nitriding experimental apparatus.

2.3. 질화처리

플라즈마 질화처리를 위하여 최대출력 10kw(직류전압 3,000V)인 플라즈마 질화로(Plasma nitriding furnace)를 자체제작하여 사용하였으며, 실험장치의 개략도는 Fig. 4와 같다. 그리고 시편의 표면에 존재하는 불순물들이나 산화피막들을 제거하기 위하여 알코올로 세척하고 아세톤중에서 초음파 세척한 후 Trichloroethylene(CICH : CCl₂)으로 최종 세정을 행한 후 로에 장입하였다. 로내의 분위기를 조절하기 위하여 0.8Torr로 감압한 후 고순도 암모니아(99.98%)가스를 3회 이상 흘려 보내고, 다시 0.8Torr의 진공이 되도록 조정 한 후, 양 전극간에 직류전압을 인가하여 플라즈마를 발생시켰다. 가스유량의 조절을 위해 유량계(Fisher, No. 448-225)를 사용하였고 NH₃가스의 양을 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℃ 온도범위에서 20분, 50분, 80분, 110분 동안 행하였으며, 온도측정은 적외선 방사온도계(Minolta, Model, IR-308)를 사용하였다. 소정의 실험조건하에서 시편을 플라즈마 질화처리 후, 8Torr에서 30분 동안 로냉시킨 다음 로내온도가 200℃이하로 냉각된 후 공냉하였다.

2.4. 시편의 조직검사

시편을 연마(#1200)한 후 5%나이탈 부식용액에서 부식시킨 다음 광학 현미경(Carl Zeiss, EL-EINSATZ)으로 화합물층 및 조직을 관찰하였고 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM-820)으로 형성된 화합물층을 확인하고 그 성분을 분석하였다.

2.5. 경도 시험

시편의 최표면층으로부터 깊이에 따른 경도의 변화를 측정하기 위하여, 마이크로 비커스 경도시험기(Matsuzawa Seiki, MHT-1)를 사용하였으며, 이때 하중은 100gf/15sec.이었다. 또한 확산층의 두께를 측정하기 위하여 10 μ m씩 모재 경도의 깊이까지 경도를 측정하였다.

2.6. X-선 회절 시험

각 시편을 경화층의 깊이에 따라 존재하는 성분분석을 위하여 아래와 같은 조건으로 X-선 회절분석(Rigaku CO., D/Max-B)을 하였다.

Target/Filter	Cu-K α /Ni
Voltage/Current	30Kv/15mA
Scan speed	5°/min
Step size	0.020
Scanning angle range	30° -100°

3. 실험결과 및 고찰

질화층은 일반적으로 화합물층과 확산층 구성되어 있으며, 가스 질화처리의 경우에는 화합물층의 두께와 조성제어가 어렵다. 그러나, 플라즈마 질화처리는 처리변수를 달리 해 줌으로써 질화층내의 화합물층 또는 확산층을 제어 할 수 있다³⁾.

NH₃ 가스유량 1.65 l/min.에서 20 - 110분 동안 질화처리했을 경우 온도에 따른 질화층의 두께변화를 Fig. 5에 나타내었다.

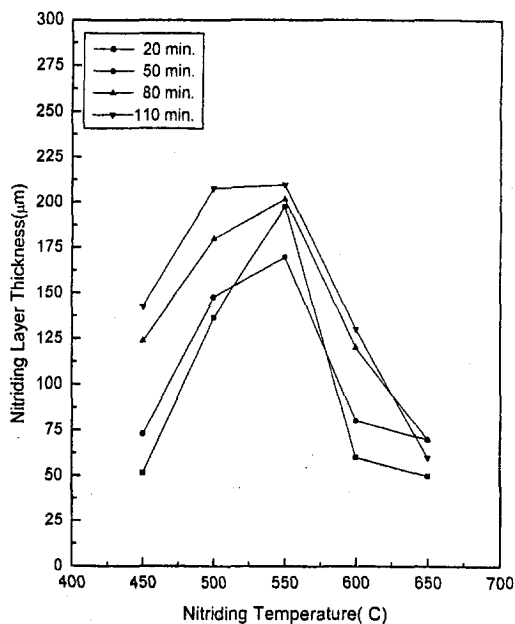


Fig. 5. Effect of temperature on the thickness of nitriding layer of SKD11 tool steel plasma nitrided at NH₃ 1.65 l/min. and various time

그림에서 보는 바와 같이 가스유량이 일정할 때 온도가 증가함에 따라 질화층은 550℃까지는 급격한 증가를 보이며 550℃에서 최대의 질화층을 나타내었고 550℃ 이상에서는 처리시간에 관계없이 같은 경향이고, 650℃에서는 100 μm 이하로 급격한 감소를 보여주고 있다. 이는 고온에서는 NH_3 가스의 분해가 왕성하지만 강한 방전전압에 의한 스퍼터링효과가 질소원자의 침투, 확산에 방해를 일으키기 때문인 것으로 사료된다¹⁴⁾.

가스유량 1.65 l/min, 처리시간 20분의 조건에서 450 - 650℃의 온도에 따른 질화층의 두께 변화를 Photo. 1에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 화합물층의 두께는 증가하며, 650℃에서는 감소한다.

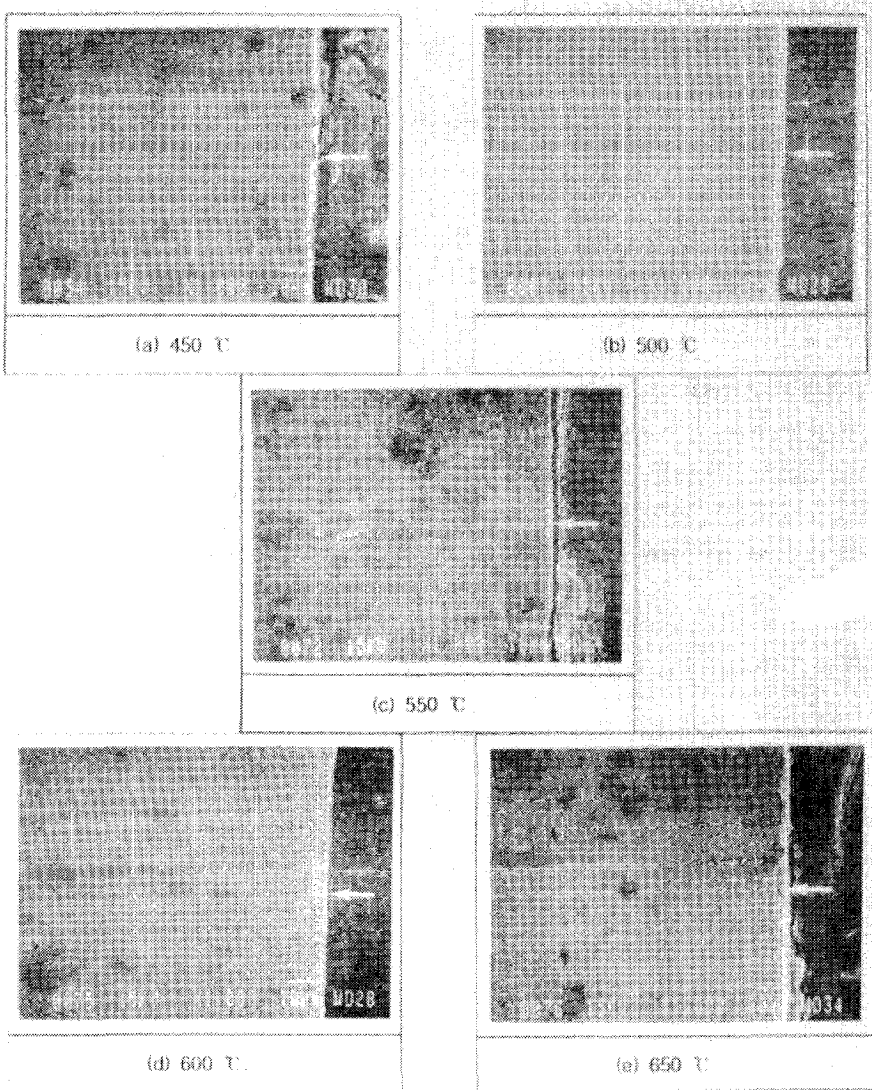


Photo. 1. Scanning electron micrographs at SKD11 tool steel plasma nitrided at NH_3 1.65 l/min, 20min, and various temp.

이상과 같이 처리온도의 변화는 화합물층의 두께에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 1.65 l/min., 20분의 조건에서 450 - 650°C의 반응온도에 따른 X-선 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

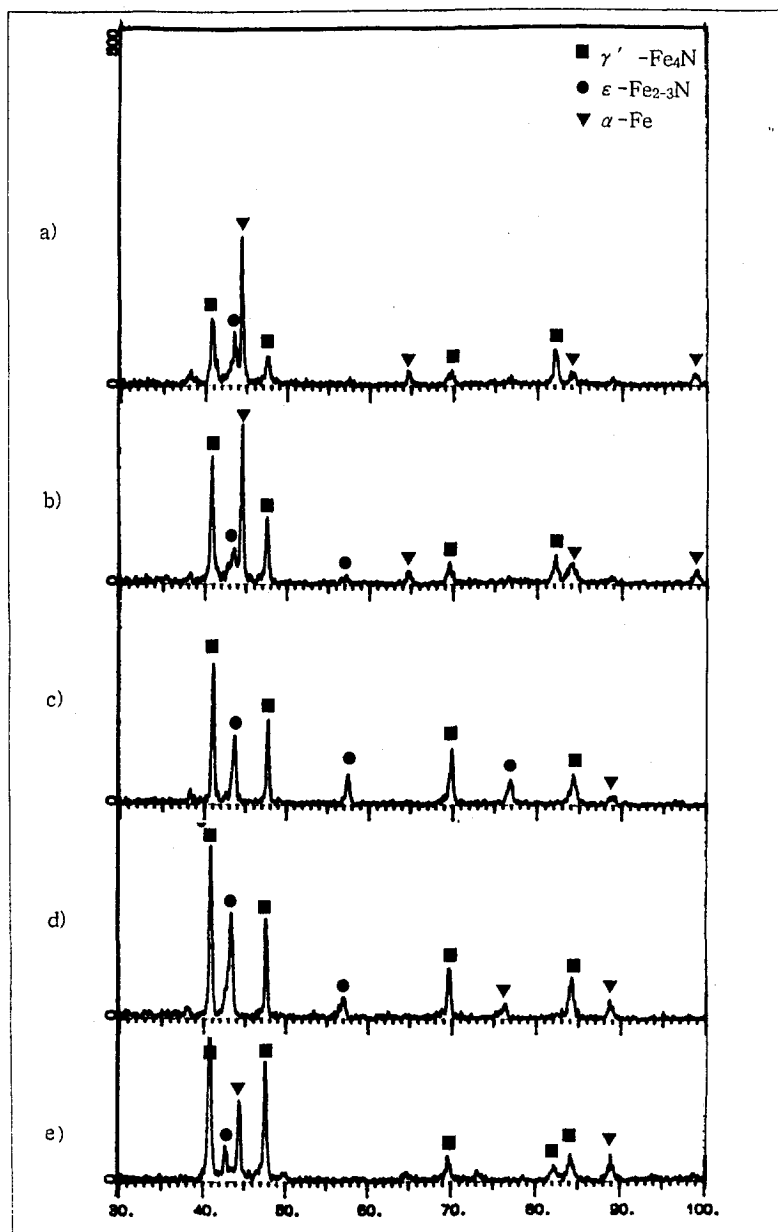


Fig. 6. XRD patterns of SKD11 tool steel plasma nitrided; 2.1 l/min., 20min.

a) 450°C,

b) 500°C,

c) 550°C,

d) 600°C

e) 650°C

그림에서 보는 바와 같이 처리온도가 증가함에 따라 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₃N이 성장하며, α -Fe는 550°C 이상에서는 완전히 소멸되어 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₃N이 주 상이 됨을 알 수 있다. 또한, 600°C 이상에서는 ϵ -Fe₃N이 소멸되고 α -Fe가 성장되는데 이것은 $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ 로 공석변태가 일어나기 때문이다.¹⁵⁾

NH₃ 1.65 l/min., 20 - 110분간 처리하였을때의 온도 변화에 따른 표면 경도를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이 450 - 550°C까지는 계속 증가하였으며 550 - 650°C에서는 감소하였다. 이와 같은 결과로 반응온도가 질화물의 형성에 많은 영향을 미침을 알 수 있다.

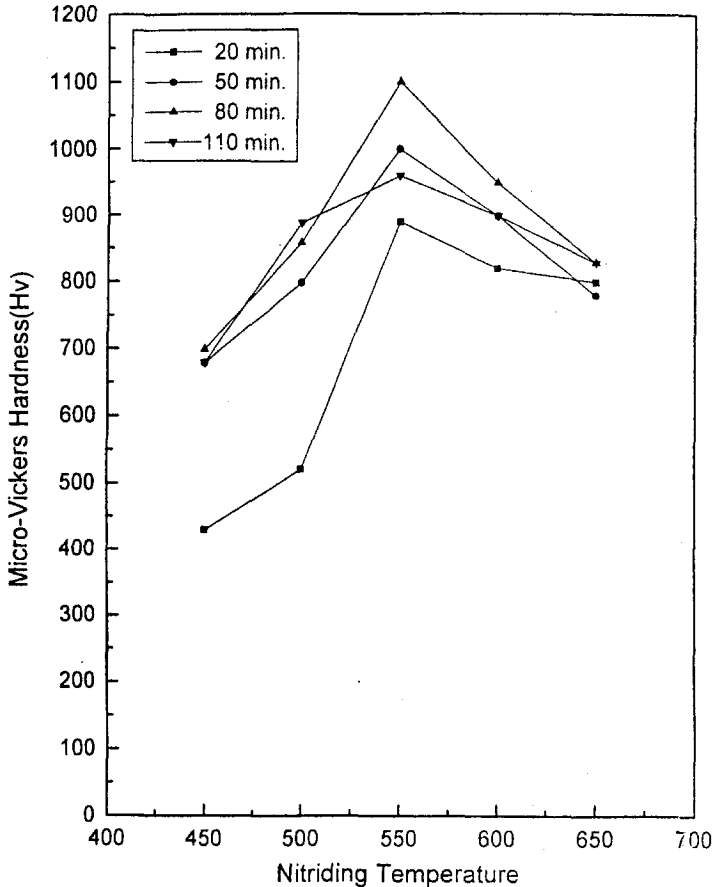


Fig. 7. Surface hardness profiles of SKD11 tool steel plasma nitrided at various temp. NH₃ 1.65 l/min.

이는 온도가 질화물의 형성에 중요한 인자가 된다는것을 알 수 있으며, 550°C에서 최고 경도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

550°C, 1.65 l/min.의 조건에서 반응시킨 시편의 표면에서부터 모재에 이르기까지 상의 변화를 분석한 X-선 분석결과를 Fig. 8에 나타내었고, Photo. 2는 X-선 분석지점에 대한 조직사진이다.

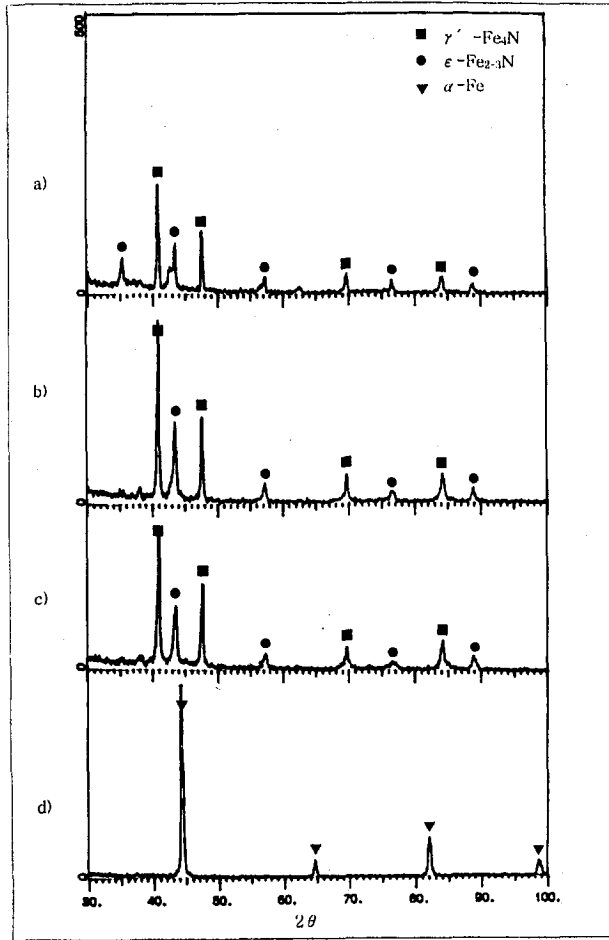


Fig. 8. XRD patterns of SKD11 tool steel plasma nitrided from the subface to surstrate; 550°C, 1.65 l/min. 110min..

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

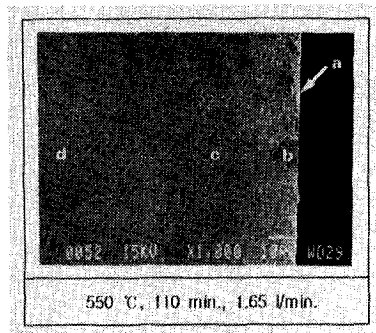


Photo. 2. Scanning electron micrographs SKD11 tool steel plasma nitrided.

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

450 - 650°C의 온도범위에서 NH_3 1.65 l/min. 조건으로 질화처리하였을 경우의 시간에 따른 질화층의 변화를 Fig. 9에 나타내었다.

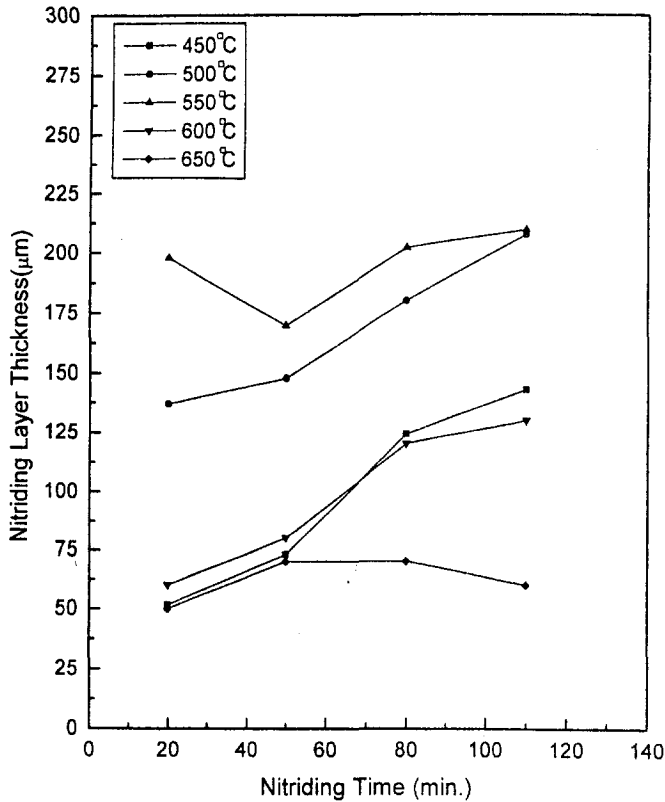


Fig. 9. Effect of time on the thickness of nitriding layer of SKD11 tool steel plasma nitrided at NH_3 1.65 l/min. and various temperature.

그림에서 보는바와 같이 450 - 550°C까지는 시간이 증가함에 따라 질화층이 증가하였다. 550°C, NH_3 1.65 l/min., 110분 동안 처리하였을 때 220 μm 로 최대 질화층이 형성되었다. 이는 가스유량과 온도의 관계가 질화층의 두께에 가장 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

550°C, NH_3 1.65 l/min.의 조건에서 20 - 110분 동안 처리하였을 때 얻어진 질화층을 Photo. 3에 나타내었다. 사진에서 보는바와 같이 20 - 80분까지는 증가하며 110분까지의 경우는 같은 두께를 유지하였다. 이와 같은 결과로 시간에 영향을 받지만 장시간 유지하였을 경우에는 거의 같은 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

550°C, 1.65 l/min.에서 20 - 110분 동안 반응시킨 경우 표면에서부터 거리에 따른 정도 변화를 Fig. 10에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 시간의 증가에 따라 표면 경도가 큰 폭의 차이를 나타내며 표면에서 40 - 50 μm 까지는 정도의 감소가 급격하지만 처리시간의 증가에 따라 질화깊이도 증가하였다.

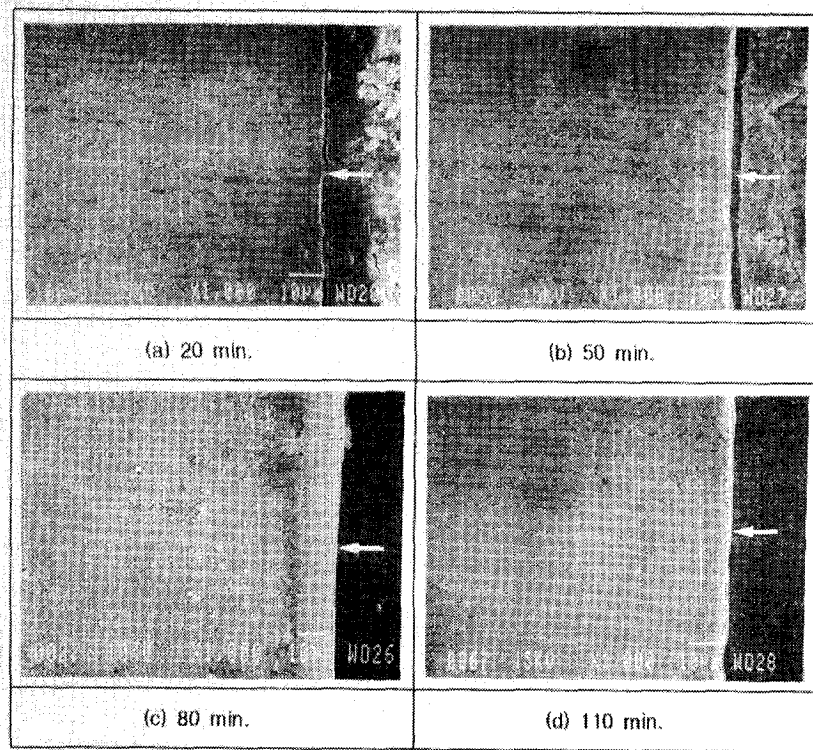


Photo. 3. Scanning electron micrographs of SKD11 tool steel plasma nitrided at 550°C, NH₃ 1.65 l/min., and various time.

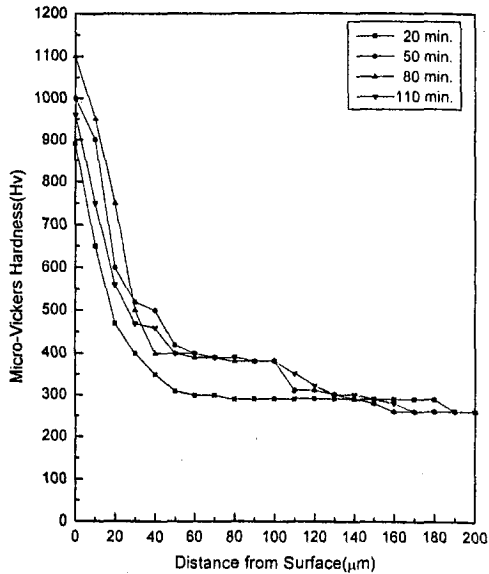


Fig. 10. Hardness profiles from surface of SKD11 tool steel plasma nitrided in NH₃ 1.65 l/min., 550°C and various time.

플라즈마 질화처리에 사용되는 가스는 일반적으로 N_2-H_2 , NH_3-H_2 및 $N_2-NH_3-H_2$ 가스를 사용하며 연질화처리를 행하는 경우에는 이런 가스계에 CH_4 , C_3H_8 나 CO 등이 소량 첨가되어 쓰여지고 있다. 플라즈마 질화처리의 경우 이러한 여러가스의 조성비율을 변화시켜 쉽게 질화층 특히 화합물층의 생성을 제어할 수 있다.

이와같이 플라즈마 질화처리된 강의 표면은 수~수십 μm 의 화합물층으로 덮혀 있는데 이 화합물층은 강의 기지를 구성하고 있는 철 및 강중에 함유된 원소가 질화물로 되기 때문이다¹⁶⁾.

550 $^{\circ}C$ 에서 20 - 110분 동안 0.44 - 2.1 l/min.의 NH_3 가스를 주입하여 질화하였을 경우 가스 유량이 질화층 두께에 미치는 영향을 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 가스유량이 증가함에 따라 질화층이 증가하지만 2.1 l/min., 110분 동안 처리하였을 경우 220 μm 의 최대 질화층이 형성 되었고 20 - 80분일 때에는 처리시간에 관계없이 질화층이 감소함을 알 수 있었다.

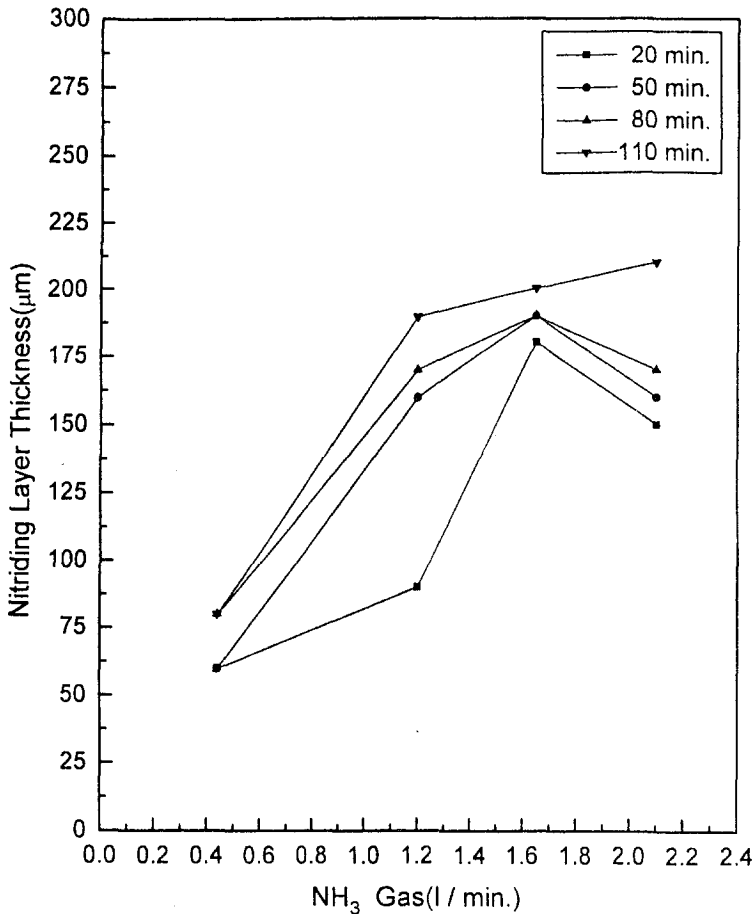


Fig. 11. Effect of NH_3 flow rate on the thickness of nitriding layer on SKD11 tool steel plasma nitrided at 550 $^{\circ}C$ and various time.

550℃, 110분의 조건에서 가스유량에 따른 질화층의 변화를 Photo. 4에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 가스유량이 1.65 l/min. 이상에서는 화합물층이 증가하였으며, 그 이하의 유량에서는 관찰할 수 없었다.

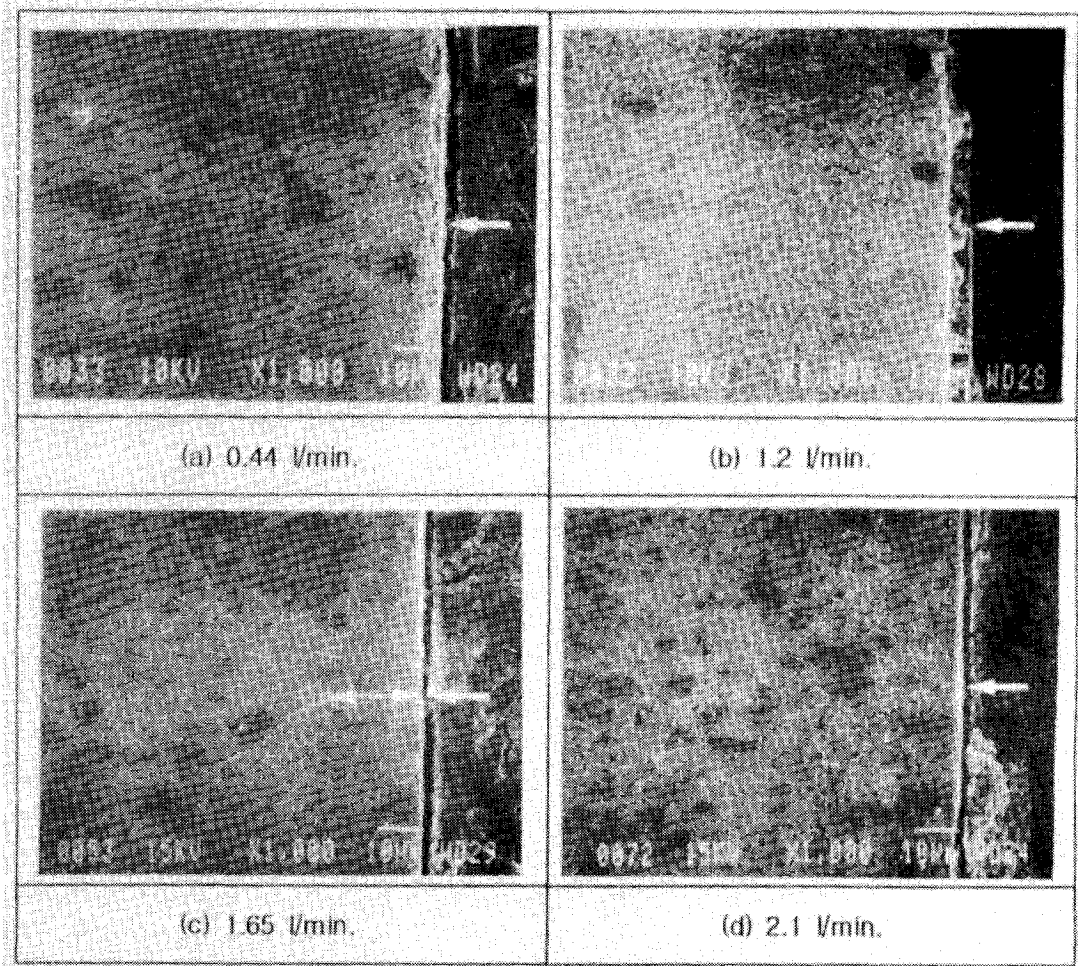


Photo. 4. Scanning electron micrographs of SKD11 tool steel plasma nitrided at 550℃, 110min., and various NH_3 flow rate.

550℃, 20 - 110분의 조건에서 가스유량을 0.44 - 2.1 l/min.로 변화시켰을 경우 화합물의 두께에 미치는 가스의 영향을 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 화합물층은 가스의 양이 증가함에 따라 급격히 증가함을 알 수 있다.

550℃, 20 - 110분에서 가스유량 변화에 따른 확산층의 두께를 Fig. 13에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 시간에 관계없이 가스량이 증가함에 따라 확산층이 증가함을 알 수 있다. 그러나 1.65 l/min. 지점에서 감소하였고, 최대 확산층의 두께는 210 μm 이었다. 이는 가스유량이 확산층의 깊이에도 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

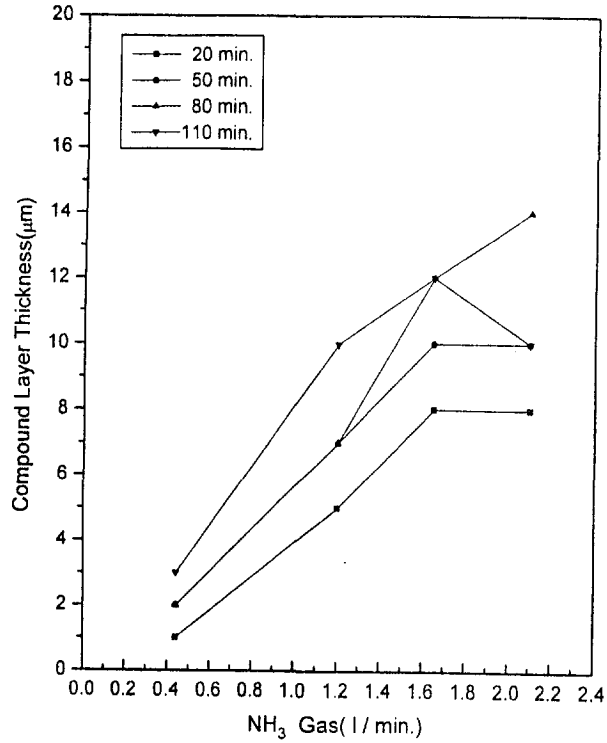


Fig. 12. Effect of NH₃ flow rate on the thickness of compound layer on SKD11 tool steel plasma nitrided at 550°C and various time.

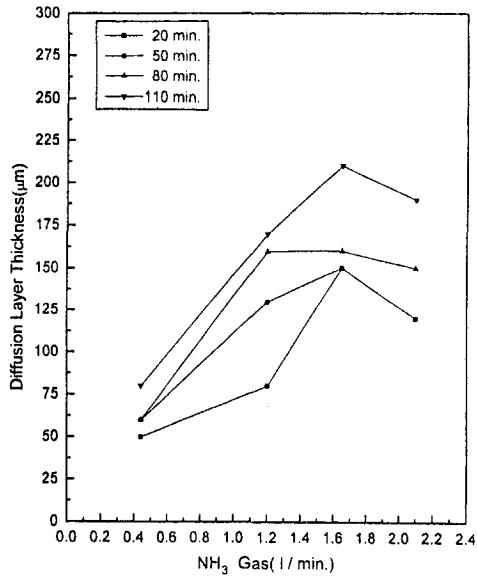


Fig. 13. Effect of NH₃ flow rate on the thickness of diffusion layer on SKD11 tool steel plasma nitrided at 550°C and various time.

4. 결 론

SKD 11 냉간금형용 공구강을 450-650°C의 온도범위에서 NH₃ 가스유량을 0.44 l/min. - 2.1 l/min.로 변화시키며 20 - 110분 동안 플라즈마 질화 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 플라즈마 질화처리하여 생성된 질화층중의 화합물층은 450°C 및 500°C에서는 γ' - Fe₄N + α - Fe로 550°C에서는 γ' - Fe₄N + ϵ - Fe₂₋₃N으로 600°C 이상에서는 γ' - Fe₄N + α - Fe로 구성되어 있는 혼합상이다.

2) 반응온도 550°C, 반응시간 80분 및 1.65 l/min.의 NH₃ 유량의 조건으로 플라즈마 질화처리하여 생성된 질화층의 최대 표면경도는 Hv 1100이었다.

3) 반응온도 550°C, 반응시간 110분 및 2.1 l/min.의 NH₃ 유량조건으로 플라즈마 질화처리하여 생성된 질화층중 최대 화합물층의 두께는 14 μ m이었다.

4) 처리온도 550°C, NH₃ 1.65 l/min., 110분 동안 질화처리 하였을 경우 확산층의 두께가 210 μ m로서 최대였으며, 전체 질화층의 두께는 220 μ m이었다.

참 고 문 헌

1. B.Chapman, March, "Glow discharge processes sputtering and plasma etching", John Wiley & Sons, (1980), pp.183.
2. J.Kölbel, "Die Nitridschichtbildung bei der Glimmentladung". Forschungsbericht des Landes NRW Nr 1555, Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen, (1965), pp.32.
3. R. Urao ; "Proc. INTERFINISH '80" (1980), pp.213.
4. 山中 久彦, "이온 질화법", 日刊工業新聞社, (1976), pp.99.
5. 山中 永彦, "이온 질화법", (1982), pp.37~38.
6. 摩蒔 立男, "薄膜作成の基礎", 工業調査會, (1973), pp.101.
7. 日本電子工業(株), "이온 질화법", (1982), pp.43~48.
8. 會根 鏡, 山中 久彦, "鐵의鋼의이온질화에關して", 日本金屬學會誌, Vol.40, (1976), pp.908~918.
9. 이온질화 硏究會 "이온/플라즈마 질화법", (1982), pp.43-81.
10. 長田 幸雄, 市川 雅司, "이온질화法てその實施例", 熱處理 14卷 1., (昭和49年2月), pp.36~38.
11. "The principles of thin film materials" by Dr.Fred B.Fletcher, Dr.R.Mclachlan, M.R.C. Press, pp.10-12.
12. B.Edenhofer; "Heattreatment of metals", (1990), pp.85-92B.
13. Oswald Kubaschewski "IRON-Binary Phase Diagrams", (1982), pp.67~70.
14. V. A. Phillips and A. U. Seybolt ; Trans. Met. Soc. AIME 242 (1968), pp.2415.

15. C.K.Jones, S.W.Martin, D.J. Sturges and M.Hudis, "Ion Nitriding" Heat treatment (1973), Metal Soc., London, (1975), pp.71~76.
16. A.Marclniak and T.Karpinsk; "Comparative studies on energy consumption in installations for ion and gas nitriding", Ind. Heat., April, (1980), pp.42~44.
17. A.Fry, "Stickstoff in Eisen, Sthal and Sonderstal", Kruppsche Monatshefte, 43, (1923), pp.137.
18. J.J Egan, U.S. Patent No.3181029, (1931).
19. B.Berghaus, U.S. Patent No.3181029, (1965).
20. A.S.Korhonen and E.H. Sirvio, "A new low pressure plasma nitriding method", Thin solid films, 96, (1982), pp.103~108.
21. 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), pp.7~13.
22. B.Edenhofer, "Production ion nitriding", Metal Progress, March, (1976), pp.181~185.
23. Dr.H.Siegerman, Dr.D.C.Hinson, "The principles of plasmas", pp.19-23.
24. Dr.I.Wagner, C.V.Vannutt, Dr.J.F.Smith, "The principles of thin films nalysis" M.R.C. Press, pp.62.
25. A.Szabo and H. Wilhelmi, Plasma chemi. plasma processing, Vol.4, (1984), pp.89.
26. H.Wilhelmi, S.Stramke und H.C.pohl, Harterei-tech. Mitt., Vol.37, (1982), pp.263.
27. L.I.Maissel., Physics of thin films, Vol.III, Academic press. (1986), pp.191.
28. B.Edenhofer; "Heattreatment of metals, (1974), 23, pp.408.
29. Lakhtin Yu. M. Kogan Ya. D., Electronnaya Obrab. Mater., 1976), pp. 13.