

SCM440강에 형성된 플라즈마 침류질화층의 조직과 특성에 관한 연구

이재식***, 박대철**, 임영필*, 성일홍, 유용주
 울산대학교 재료·금속공학부

A Study on the Microstructures and Properties of Sulfnitrided SCM440 Steel by Micro-pulse Plasma

J. S. Lee, D. C. Park, Y. P. Lim, I. H. Sung, Y. Z. You

School of Materials and Metallurgical Engineering, University of Ulsan,
 San 29 Mugeo-dong, Ulsan City, 680-749, Korea

Abstract

The effects of H₂S gas ratio, temperature and time on the case depth, hardness, and sulfide and nitride formation on the surface of sulfnitrided SCM440 steel have been studied by micro-pulse plasma technique.

The thickness of compound layer of sulfide and nitride increased with the increase of time, temperature and H₂S gas ratio. But surface hardness decreased with the increase of soft sulfide layer because the hard nitride layer formed beneath the sulfide.

The thickness of sulfide layer was about 10 μ m above 0.0088% of H₂S gas. The highest surface hardness of the compound layer was Hv835 at 530 $^{\circ}$ C, 1hr and 0.06% of H₂S gas.

X-ray diffraction indicated that the surface products were Fe_{1-x}S, Fe_{2.5}N and Fe₃N.

It was confirmed by EPMA that sulfide only existed in the surface.

1. 서 론

각종 기계부품이나 자동차 부품을 비롯한 구조용 부품의 고품질화와 고성능화를 위해서는 철강 재료의 표면경화처리가 필수적이다. 그러나 한가

지의 표면경화처리로서는 다양하게 요구되는 기계적 성질을 얻을 수 없으므로, 현재 여러 가지 방법을 순차적으로 병행함으로써 적합한 복합층(Duplex layer)을 생성시키는 연구가 필요하게 되었고 그중의 한 방법이 침류질화처리이다.

침류질화처리는 철강재료의 내마모성, 내피로성 및 내열응착성 등을 향상시키기 위한 표면처리법으로서 질화층 표면에 윤활제의 역할을 할 수 있는 황화철이 혼재토록 하는 방법 즉 침류질화층(철황화물층)을 생성시키는 방법이다.¹⁾ 이러한 침류질화처리는 1953년경 프랑스에서 질화처리염욕에 황화물을 첨가하는 방법으로 Sulf-Inuzu법이 발표되었으나 실용화되지 못하였다. 그후 1973년경 보다 효율적인 용융염욕을 사용하는 Sursulf 법²⁾이 프랑스의 마모연구소에 의해 개발·실용화되었고 일본에서도 용융염욕법³⁻⁶⁾과 가스 침류질화법^{3,7-9)}이 연구·개발되었다. 현재 실용화 되어있는 침류질화법으로는 용융염 침류질화법⁶⁾, 가스 침류질화법⁷⁾, 유동상로 침류질화법¹⁾ 등이 있었으나, 최근에 플라즈마를 이용한 침류질화법의 연구¹⁰⁻¹²⁾가 진행되고 있다.

용융염이나 가스를 이용하여 침류질화처리를 할 경우 낮은 표면경도, 장시간 처리, 질화물과 기지(matrix)와의 박리, 시안염류(CN⁻)에 의한 공해 발생 등의 문제점을 지니고 있다.

한편 플라즈마 침류질화법은 저압의 질소, 수소 및 황화수소의 혼합가스분위기중에서 피처리물을 음극으로 하여 글로우 방전을 발생시켜 철강재료의 표면에 철질화물과 철황화물을 생성하는 방법이다. 이러한 플라즈마 침류질화에 대한 연구보고는 거의 없는 실정이며, 단지 몇몇 연구자들에 의해 현재 두가지 방법이 주로 연구되고 있다.

한 방법은 Edenhofe¹³⁾와 洪^{10,12)}에 의해 연구된 침류질화방법으로서 스퍼터링용 타겟인 MoS₂를 시편과 동일한 음극으로 하여 침류질화를 행하는 방법으로 표면에 형성되는 얇고 경한 Mo와 FeS의 혼합층으로 인해 높은 경도와 우수한 내마모성을 동시에 충족시키는 것으로 보고 되고 있다.

또다른 한 방법은 침유제로 황화수소나 유화암모늄을 이용하는 방법^{11,14)}로서 반응로내의 피처리물을 음극 그리고 로벽을 양극으로하고 로내를 소정의 압력으로 배기하여 스퍼터링한 후, H₂S, N₂

및 H₂가스등을 첨가하는 방법으로 이때 형성되는 표면부의 황화철(FeS)은 H₂S가스유량, 처리온도, 시간등의 공정변수에 따라 상당히 민감한 성장을 보이고 있다. 침류질화에 의해 생성된 최표면층은 질화층내부로 확산이 어려운 철황화물층으로서 경도는 낮은 반면, 연한 황화철 성분이 고체 윤활제 작용을 하므로 내마모성과 내소착성 등을 개선^{2,4,6,15)}하는 것으로 알려져있다. 따라서, 높은 경도 유지와 동시에 내마모성 향상을 위한 적절한 황화물층의 형성에 관한 연구가 계속적으로 이루어져야 할 것이다.

이상의 여러가지 관점에서 본 연구는 기존의 플라즈마처리의 문제점을 보완한 방법인 Micro-pulse plasma를 이용하여 각종기계 및 자동차 등의 구조용 부품재로 많이 사용되고 있는 SCM440강을 침류질화처리하여 처리온도, 처리시간 및 가스유량 등의 공정변수에 따라 형성되는 침류질화층의 조직과 특성에 관하여 연구하므로써 높은 표면경도를 유지하며 동시에 내마모성, 내소착성 및 내피로성 등이 우수한 침류질화층을 개발하여 산업현장에 적용하기 위한 기초자료를 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 강은 구조용 합금강인 SCM440으로 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. 시편은 15φ×30mm의 크기로 850℃에서 켈칭처리한 후 550℃에서 템퍼링을 행하였다. 마이크로 펄스 플라즈마 장치(RüBIG, PN 50/80, Austria)를 사용하여 침류질화처리를 행하였으며, 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

한편, 침류질화처리는 처리시간, 온도 및 가스비율을 조절하여 Table 2와 같은 조건으로 실시하였다. 각실험 조건에서 처리된 시편은 경도측정, SEM, EPMA, XRD 분석을 행하였다.

Table 1 Chemical composition of specimen (wt.%)

Element Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
SCM440	0.412	0.244	0.804	0.016	0.023	0.967	0.164	bal.

Table 2 Micro-pulse plasma sulfnitriding conditions

Treatment Parameters		Sputtering	Sulfnitriding
Gas (ℓ /hr)	Ar	1	—
	H ₂	14	9.8, 19.6, 24.5
	N ₂	—	15, 30, 37.5
	CH ₄	—	0.2, 0.4, 1.0
	H ₂ S	—	1.5, 0.5, 0.3, 1.0
Pressure (mbar)		70	200
Voltage (V)		840	540
Current (A)		5~6	3~4
Pulse time (μs)		200	130
Pause time (μs)		80~100	80
Holding time (hr)		0.5	1, 3, 4, 5, 7, 10
Temperature (°C)		440~500	440~530

3. 실험결과 및 고찰

3.1 처리시간의 영향

SCM440강을 530°C, 황화수소(H₂S) 가스 함량을 0.06%로 일정하게 하여 1~10시간 동안 침류질화 처리한 경우의 경도변화를 Fig. 2-1과 2-2에 나타

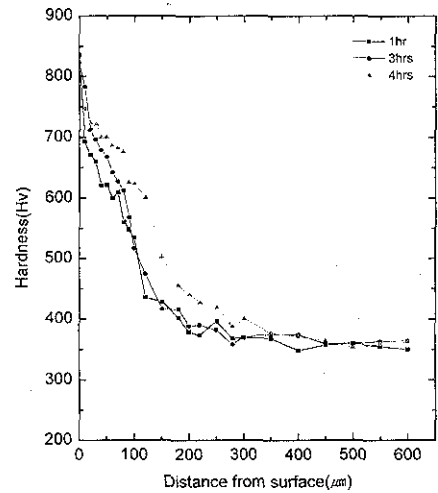


Fig. 2-1 Hardness profiles of SCM440 steel plasma sulfnitrided at 530°C, H₂S 0.06%.

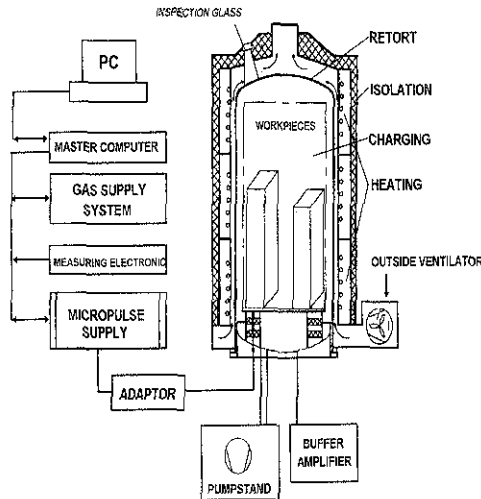


Fig. 1 Schematic diagram of micro-pulse plasma diffusion treatment apparatus.

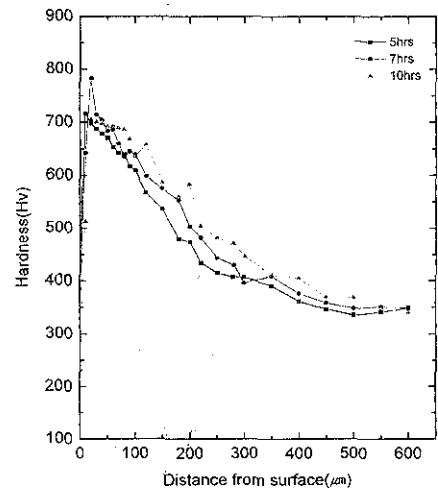


Fig. 2-2 Hardness profiles of SCM440 steel plasma sulfnitrided at 530°C, H₂S 0.06%.

내었다. 그림에서 보는바와 같이 1시간, 3시간처리하였을 경우 표면경도는 각각 약 Hv835, Hv823으로 높으나, 4시간, 5시간의 경우 약 Hv702 및 Hv463을 나타내고 있다. 이는 3시간 이하의 단시간 처리일 경우에는 표면에 형성된 황화물층이 얇기 때문에 표면경도는 황화물층 바로 아래에 존재하는 질화물층의 영향을 받아 외관상 높게 보이며, 장시간 처리시에는 다공질의 황화물층이 두꺼워져 표면경도가 낮으며, 이것은 百賴 治 등의 보고^{3,9)}와도 일치하고 있다.

또한, 1시간, 3시간 처리한 경우는 표면에서 최고경도를 나타낸 후 내부로 이동할수록 경도가 감소하나 4시간 이상 처리하였을 경우 최고 경도는 약간씩 내부로 이동하여 약 10~20 μ m 부근 지점에서 최고 경도값을 나타내고 있다. 이는 3시간 이하의 처리시간에서는 형성되는 황화물층이 얇기 때문에 상기에서 언급한 바와같이 표면경도가 철 황화물 보다는 바로아래 형성되는 질화물의 영향을 더 받기 때문이며, 4시간 이상의 경우에서는 경도가 낮은 철황화물층의 두께가 증가한 만큼 경도가 높은 질화물이 내부에 위치하기 때문이라 판단된다.

상기와 같은 조건으로 처리한 시편들의 SEM 조직사진을 Photo. 1에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 처리시간이 증가함에 따라 황화물층을 포함한 전체 화합물층의 두께가 증가함을 알 수 있으며, 처리시간이 5시간 이상인 시편들의 표면에 형성되는 황화물층은 다공질층임을 확인할 수 있다. 또한 처리시간이 7시간 및 10시간인 경우에는 화합물층의 최표면 부위가 2개의 띠모양으로 형성되어 전체 화합물층은 3개의 층으로 구성되어 있는 특이한 현상을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 여러 연구자들 보고^{4,5,11,16)}와 일치하며, 이러한 층을 형성하는 것은 장시간 처리에 따른 표면에 확산된 유황성분의 농도차이에 의한 것으로 사료되며, 더 연구되어야 할 것이다.

한편, 이들 각 시편들의 표면에 형성된 화합물

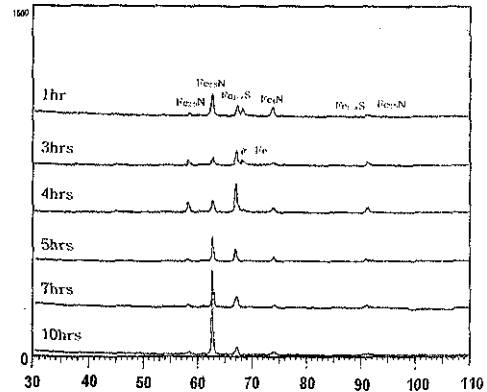


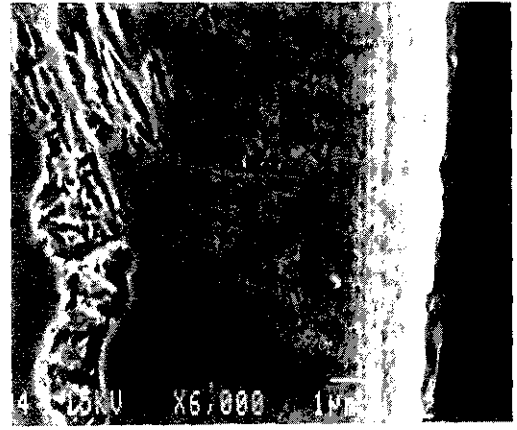
Fig. 3 X-ray diffraction patterns from surface of SCM440 steel plasma sulfinitrided at 530°C, H₂S 0.06%.

층에 존재하는 상을 조사하기 위하여 XRD 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 처리시간에 관계없이 표면에는 Fe_{2.5}N 및 γ -Fe₄N의 질화물과 Fe_{1-x}S의 황화물이 생성되었음을 알 수 있으며, 처리시간 4시간까지는 황화물의 양은 증가하나 그 이후에는 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이것은 CS₂를 첨가한 가스침류질화의 결과와도 일치하고 있다. 이는 단시간 처리일 경우 확산속도가 낮은 황(S)이 소지 금속 내부로 확산하지 못하여 표면에 존재함으로써 표면의 황(S)의 농도는 높은 반면에 질소의 농도는 낮아지게 된다. 그러나 장시간 처리일 경우는 황(S)성분이 내부로 확산됨에 따라 표면부의 유황농도는 낮아져 황화물의 양은 감소하고 질화물의 양은 증가하는 것으로 사료된다.

또한, 3시간과 5시간 동안 침류질화처리한 시편들에 대한 EPMA 분석결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 3시간의 경우 최표면부에만 황(S)이 집중되어 있으나, 5시간 처리의 경우는 최표면부와 화합물의 중간부에도 황(S)이 많이 존재함을 알 수 있다. 이러한 현상은 Photo. 1에서 보는 바와 같이 3시간까지는 화합물층의 치밀하였으나 4시간 이후에는 화합물



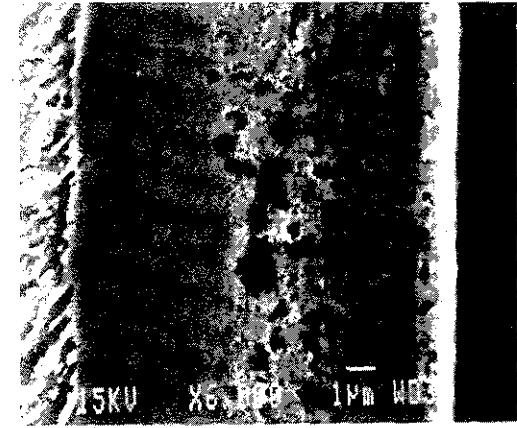
1hr



3hr



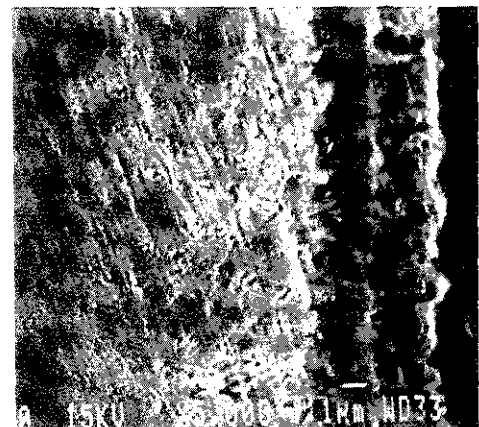
4hr



5hr



7hr



10hr

Photo. 1 Cross sectional view of SCV440 steel plasma sulfidated at 530 °C, H₂S 0.06%

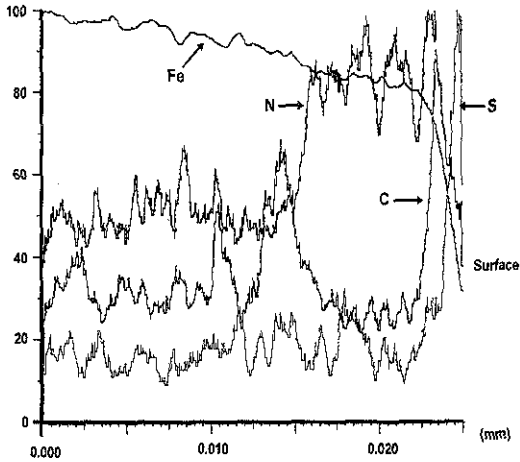


Fig. 4 EPMA line profiles across sulfidized case for SCM440 steel plasma sulfidized at 530°C for 3 hours.

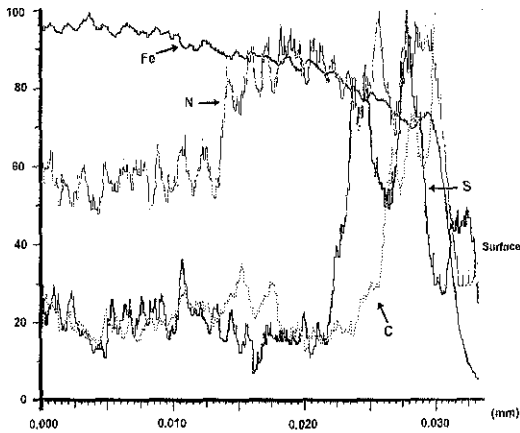


Fig. 5 EPMA line profiles across sulfidized case for SCM440 steel plasma sulfidized at 530°C for 5 hours.

층의 중간에 다공질층이 형성되기 시작하기 때문인 것으로 생각되며, 5시간 이상의 경우에는 더욱 확실하게 다공질층이 형성됨을 알 수 있다.

이것은 주철을 이온침류질화한 山口 靜濤의 결과¹¹⁾와 SCM440을 유화암모늄을 사용하여 가스침류질화처리한 竹内榮一 등의 보고⁷⁾와도 일치하고 있다.

3.2 처리온도의 영향

처리시간 4시간, 로내압력 200Pa 그리고 H₂S 0.06%의 조건에서 침류질화온도를 440, 470, 500 및 530°C로 변화시켜 처리한 경우 처리온도변화에 따른 표면으로부터 내부로의 경도 분포를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 440°C와 470°C의 경우 표면에서 최대경도를 나타내며, 경화깊이에 따라 경도값이 감소함을 보이고 있다. 그러나 500°C와 530°C의 경우 표면으로부터 약 10 μ m 지점에서 최대경도를 나타내며 그 이후부터는 경도값이 감소하고 있다. 전반적으로 440°C의 경우보다 470°C에서 처리한 시편의 경도가 전체적으로 높게 나타나고 있으며, 이러한 현상은 처리온도가 낮기 때문에 황(S)과 질소의 침입이 적어 황화물이 얇게 형성되고 또 화합물층 내부의 질소 농도가 낮으므로 질화층의 형성이 적기 때문에 경도가 낮아지게 된 것으로 판단된다. 그러나 처리온도가 500°C이상으로 높아지면 화합물층과 확산층내의 질소 농도는 높아지는 반면 표면부에 형성되는 다공질의 철황화물층이 두꺼워 짐으로 표면 경도는 낮아지게 되고 최고경도값은 표면으로부터

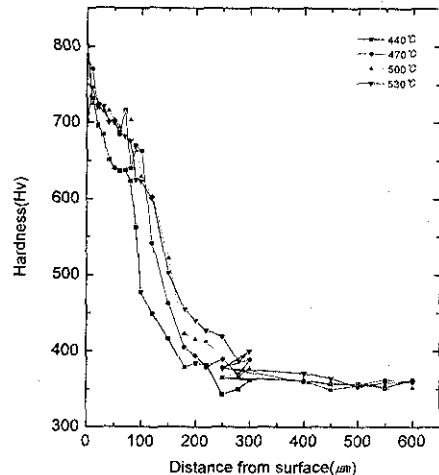


Fig. 6 Effect of sulfidizing temperature on the hardness profiles of SCM440 steel plasma sulfidized for 4 hours.

약 $10\mu\text{m}$ 지점에서 얻어지며, 이러한 현상은 가스나 염욕을 이용한 침투질화에 대한 여러 연구자들의 보고^{4,7,8)}와도 일치하고 있다. 시편의 SEM사진을 나타낸 Photo. 2에서도 이러한 것들을 확인 할 수 있다. 또한 사진에서 화합물층의 두께 변화를 조사한 결과 처리온도가 증가할수록 화합물층의 두께가 증가함과 동시에 표면에 형성된 황화물층의 두께도 증가함을 알 수 있었다.

한편, Fig. 7은 처리온도 변화에 따른 각시편의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 네 시편 모두 $\text{Fe}_{2.5}\text{N}$, $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$, Fe_{1-x}S

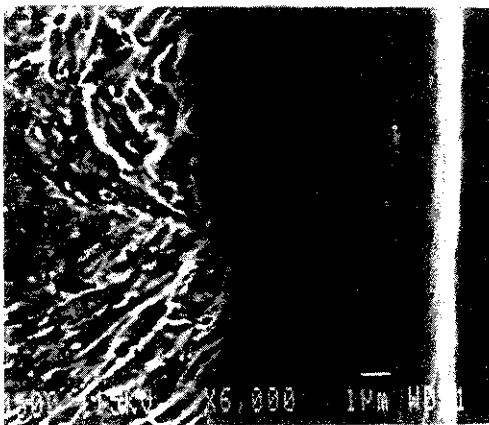
및 $\alpha\text{-Fe}$ 가 검출되었으며, 처리온도가 증가함에 따라 $\alpha\text{-Fe}$ 는 감소하고 Fe_4N 및 Fe_{1-x}S 의 양이 증가함을 알 수 있다. 이는 처리온도가 낮을 경우 반응성의 저하로 화합물층으로의 질소와 황의 확산이 비교적 적기 때문이다. 그러나 처리온도가 높을 경우 철과 질소 및 황의 반응이 활발해져 표면에 형성되는 질화물과 황화물의 양이 증가하는 것으로 생각되며, 이러한 결과는 "百瀬治 등"⁹⁾이 보고와도 잘 일치하고 있다. 또 Fig. 8은 상기조건으로 침투질화한 시편에 대한 EPMA 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 온도가 높아



440°C



470°C



500°C



530°C

Photo. 2 Cross sectional view of SCM440 steel plasma sulfidized at various temperatures.

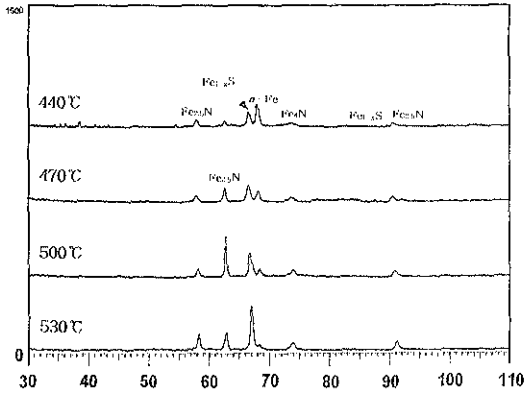


Fig. 7 X-ray diffraction patterns from surface of SCM440 steel plasma sulfenitrided at various temperature for 4 hours.

짐에 따라 질소가 존재하는 층과 황이 존재하는 층의 두께가 다소 두꺼워짐을 알 수 있으나 황이 존재하는 층은 온도에 따라 크게 증가하지 않으며 표면부에만 존재함을 확인할 수 있다.

이와 같이 화합물층에 질소와 황이 존재하는 것은 Fe 내로의 질소 및 황의 확산속도 차이에 의한 것으로 사료되며, 확산속도는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Table 3의 값과 상기식에 의하여 계산된 각 온도에서의 질소와 황의 확산계수를 Table 4에 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 황은 질소에 비해 확산속도가 매우 느리기 때문에 표피면부에만 흡착 또는 일부 확산되어 존재하는 것으로 판단되어진다.

3.3 황화수소(H₂S)가스량의 영향

처리시간 4시간, 530°C에서 혼합가스중 황화수소가스(H₂S)가스량을 0.0035, 0.0044, 0.0088, 0.0261, 0.0431 및 0.06%로 변화시켜 침류질화처리

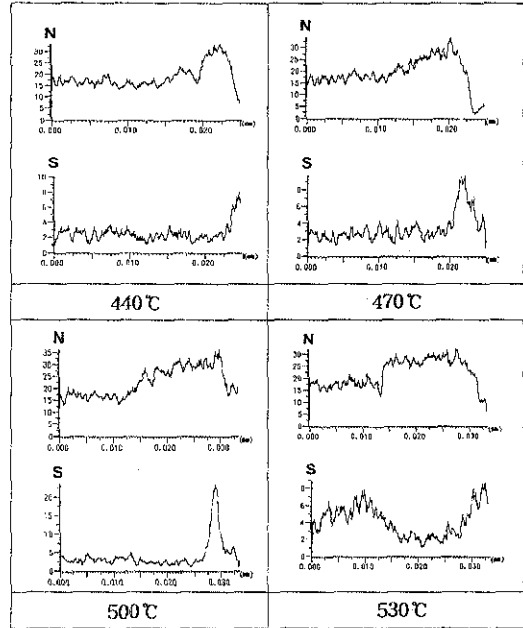


Fig. 8 EPMA line profiles across sulfenitrided case and alloy substrate for SCM440 steel plasma sulfenitrided at various temperature for 4 hours.

Table 3 The value of D₀ and Q

Elements	Solvent metal	D ₀ (cm ² /sec)	Q(cal/mol)	Ref.
N	Fe	5 × 10 ⁻³	18433.8	(17)
S	Fe	1.68	42800	(18)

Table 4 The value of D

Temp(°C) \ Elements	440	470	500	530
N	1.12 × 10 ⁻⁸	1.89 × 10 ⁻⁸	3.07 × 10 ⁻⁸	4.80 × 10 ⁻⁸
S	1.27 × 10 ⁻¹³	4.31 × 10 ⁻¹³	1.33 × 10 ⁻¹²	3.76 × 10 ⁻¹²

를 행하였을 경우 표면으로부터 내부로의 거리에 따른 경도변화를 Fig. 9-1과 9-2에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 황화수소량이 0.0035%일 경우에는 표면에 황화물이 얇게 형성되고 따라서 황화물층 바로 아래에 있는 질화물층의 영향으로 높은 표면경도를 나타내며, 내부로 향할수록 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 황화수소량

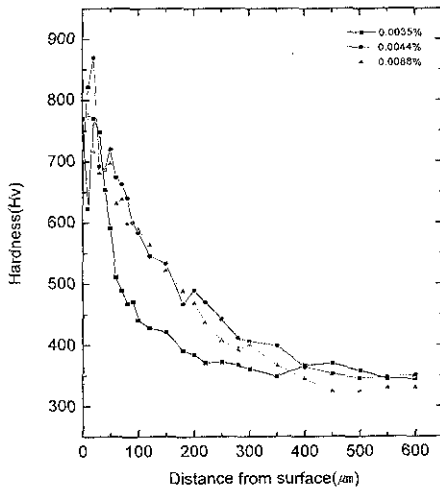


Fig. 9-1 Effect of hydrogen sulfide in plasma gas on the sulfidized case depth of SCM440 steel plasma sulfidized at 530°C for 4 hours

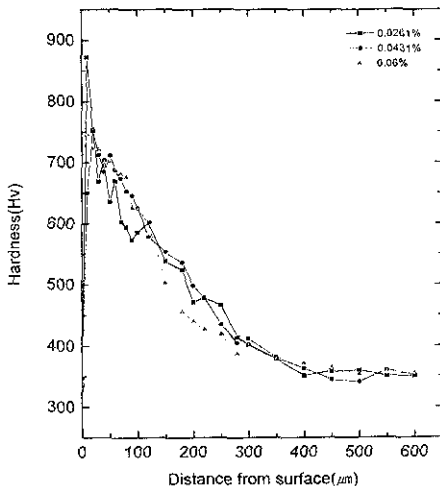


Fig. 9-2 Effect of hydrogen sulfide in plasma gas on the sulfidized case depth of SCM440 steel plasma sulfidized at 530°C for 4 hours

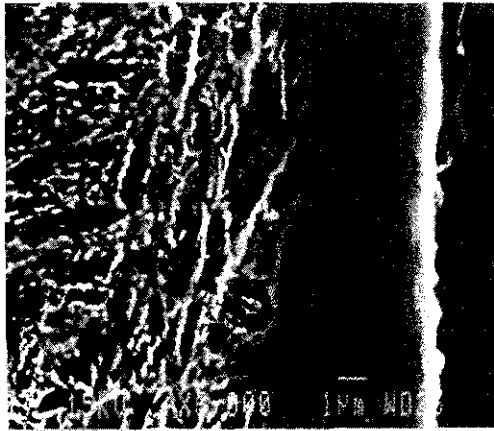
이 0.0044% 이상일 경우에는 앞서 언급한 바와 같이 표면에 두꺼운 다공질의 철황화물층의 형성으로 인해 표면으로부터 10~20 μm 의 지점에서 최고 경도값을 얻을 수 있으며, 이러한 결과는 일반 가스침류질화와 금형공구강의 침류질화에 관한 여

러 연구자들의 보고^{7,8,16)}와도 잘 일치하고 있다.

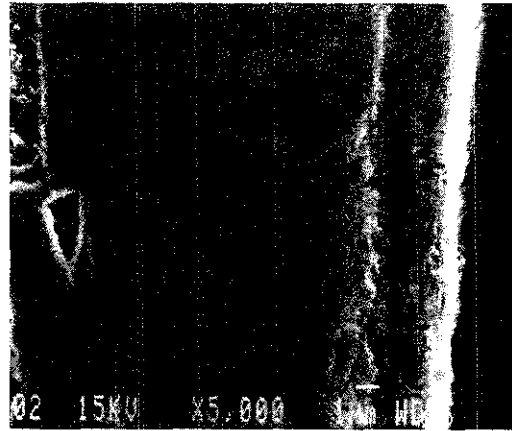
또한, 상기와 같은 조건으로 처리한 각시편들에 대한 단면의 SEM 사진을 Photo. 3에 나타내었다. 사진에서 보는바와 같이 황화수소가스량이 0.0035% 일 경우에는 표면에 얇고 치밀한 황화물이 형성되어 있으며, 0.0044% 이상일 경우에는 표면에 두꺼운 다공질층의 황화물이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 또 황화수소량이 0.0044% 이상인 경우의 조직사진에서 생성된 황화물층의 두께가 거의 일정함을 확인할 수 있으며, 황화수소를 0.06%로 일정하게 하고 온도와 시간을 변화시켜 처리한 시편 보다 질화물층이 비교적 치밀함을 알 수 있었다. 따라서 황화수소의 양이 많을수록 황화물층은 다공질로 형성되며, 황의 농도차에 의해서 침류질화 특유의 현상인 화합물층이 3층구조^{3,4,11)}를 형성하게 됨을 알 수 있었다.

한편, Fig. 10은 상기의 조건으로 처리한 시편들에 대한 XRD결과를, 그리고 Fig. 11 및 Fig. 12는 EPMA 분석결과를 나타낸 것이다. XRD 분석결과에서 보는 바와 같이 황화수소함량이 0.0035%일 경우에는 표면에 Fe_{1-x}S 의 황화물이 주상으로 존재하지만 0.0044% 이상부터는 $\text{Fe}_{2.5}\text{N}$, Fe_4N 의 질화물의 양이 증가함을 알 수 있었다. 이것은 EPMA 분석결과에서 보듯이 표면부에 황과 질소가 검출되는 것과 잘 일치함을 알 수 있다.

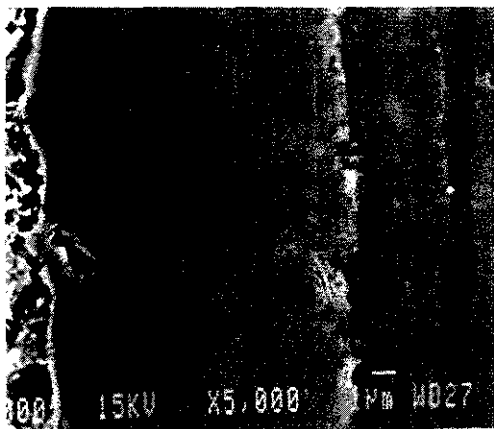
이상과 같이 본 연구에서는 침류질화처리에 의해 형성된 화합물층의 조직, 상, 경도 및 질소와 황의 분포에 대해 연구·검토하였다. 여러 참고문헌^{3, 4, 11, 23)}에서 "표면에 형성된 황화물이 고체 윤활제 작용을 하므로 마찰저항이 감소되고 마찰계수를 저하시킨다"¹¹⁾라고 되어 있는바 표면에 형성된 화합물층의 조직과 생성상등이 마모특성과 응착특성에 어떠한 영향을 미치는가에 대해서는 추가적인 연구가 수행되어야 할 것으로 여겨진다.



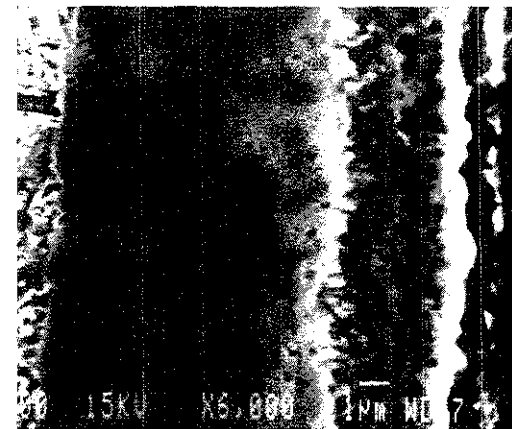
0.0035%



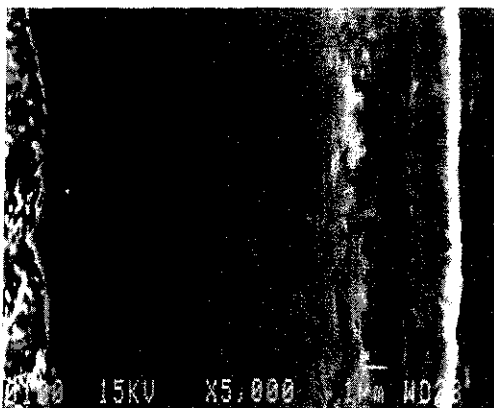
0.0044%



0.0088%



0.0260%



0.0430%



0.060%

Photo. 3 Cross sectional view of SCM440 steel plasma sulfidized at 530°C for 4 hours in various H_2S gas ratio.

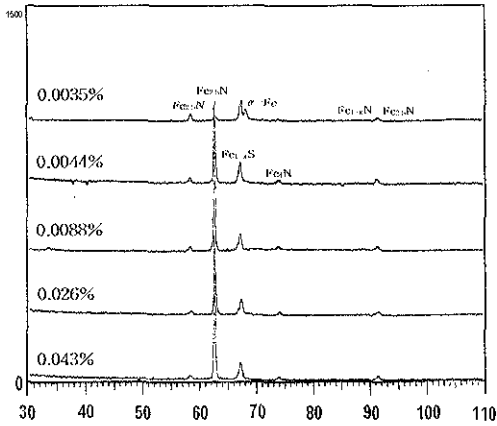


Fig. 10 X-ray diffraction patterns from surface of SCM440 steel plasma sulfidated at 530 °C for 4 hours in various H₂S gas ratio.

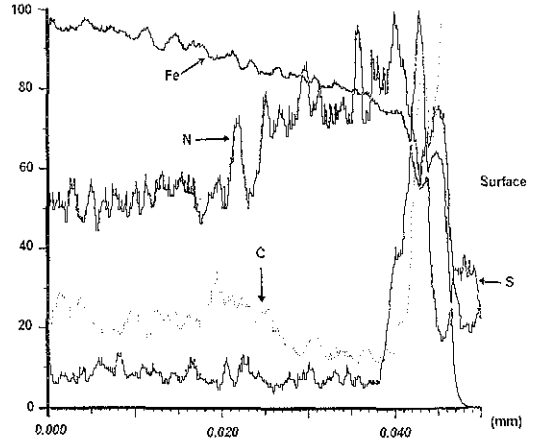


Fig. 12 EPMA line profiles across sulfidated case and alloy substrate for SCM440 steel plasma sulfidated at 0.0044% H₂S.

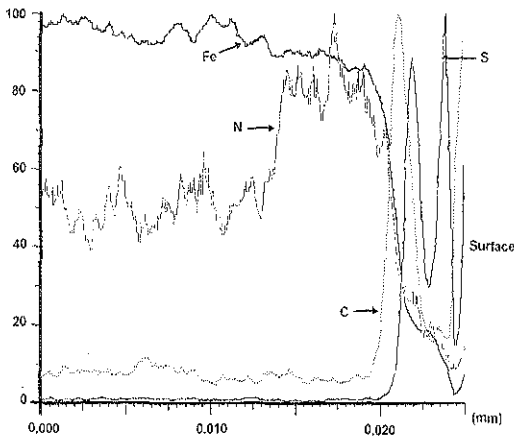


Fig. 11 EPMA line profiles across sulfidated case and alloy substrate for SCM440 steel plasma sulfidated at 0.0035% H₂S.

4. 결 론

SCM440 구조용강의 내마모성 및 내소착성 등의 특성을 향상시키기 위해 마이크로 펄스 플라즈마를 이용, 여러 가지 공정변수를 설정하여 침류질화처리를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 처리시간과 처리온도의 증가에 따라 표면에 형성되는 연한 황화물층의 두께의 증가로 인하여 표면경도는 급격히 감소하였으며, 처리시간의 증가에 비해 황화물층의 두께 증가량은 많지 않았다.

2) H₂S가스량에 따른 침류질화층의 성장속도는 가스량에 따라 증가하였으며, H₂S가스량이 0.0088% 이상 부터 침류질화층의 두께는 약 10 μ m로 일정하였다.

3) 침류질화처리한 시편의 XRD 분석결과, 처리변수의 변화와 무관하게 표면에는 Fe_{2.5}N, γ (Fe₄N)의 질화물과 Fe_{1-x}S의 황화물이 주상으로 존재하였다.

4) 여러 처리변수를 변화시켜 침류질화처리를 행한 결과, 최고표면 경도값은 약 Hv835이었으며, 이때의 처리조건은 530 °C, 1시간, H₂S 0.06%였다.

후 기

본 논문은 한국과학재단 지정 울산대학교 지역 협력연구센터(기계부품 및 소재특성 평가 연구센터)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 금원열처리기보, 7(1993) pp18
2. J.C. Gregory : Heat Treatment of Metals 2 (1975) pp. 55
3. 百瀬治, 内田莊祐 : 熱處理, 25(2) (1985) pp. 89
4. 岡本康治, 寺野兵偉, 松田昭三, 喜多清 : 熱處理, 20(3) (1980) pp. 109
5. 岡本康治, 岡崎章三, 松田昭三, 喜多清, 高瀬孝夫 : 熱處理, 18(6) (1978) pp. 316
6. 竹内榮一 : 日本金屬學會誌 51(10) (1987) pp. 930
7. 片桐敏夫, 藤井京子, 石渡伸一, 丈關泰之, 竹内榮一 : 日本金屬學會誌 51(10) (1987) pp. 930
8. 百瀬治, 内田莊祐 : 日本金屬學會誌 43(1) (1979) pp. 18
9. 百瀬治, 内田莊祐 : 金屬表面技術, 27(9) (1976) pp. 447
10. 洪晟澤, 寺門一佳, 横田仁志, 浦尾亮一 : 表面技術, 47(6) (1996) pp. 518
11. 山口靜, 朝日達, 見島慶享, 増田富雄 : 熱處理, 27(4) (1986) pp.200
12. Sung-Pill Hong, Ryoichi Urao, Manabu Ta-keuchi, Yoshitaka Kojima : J. of Korean Ins. of Sur. Eng. 29(5) (1996) pp. 615
13. B. Edenhofer : Heat Treat. Met 1 (1994) pp. 23
14. Robert Koppensteimer : MS. Thesis (1996) Universitat Linz
15. D. J. Grieve : Heat Treatment 73 (1995) pp. 163 Metals Soc.
16. 李在植 : 박사학위논문, 울산대학교 (1997)
17. H. I. Aaronson : Diffusion ASM (1972) pp. 219
18. 金商周, 金鐵煥 : 金屬擴散論, 青文閣 (1985) pp. 附錄6
19. 喜多清, 高瀬孝夫 : 熱處理, 18(6) (1978) pp. 316
20. 大黑 貴, 池永 勝, 金子 辰 : 日本金屬學會誌, 26(6) (1962) pp. 180
21. TAKAO TAKASE : 鐵 と 鋼, 66(9) (1980) pp. 1423
22. 香川埴幸 : 日本金屬學會誌, 30(3) (1966) pp. 290
23. 百瀬治 : 日本金屬學會誌, 45(7) (1981) pp. 718