



## 공구강의 표면특성에 미치는 플라즈마 질화처리의 영향

이호종<sup>a</sup>, 최한철<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>순천대학교 금속공학과, <sup>b</sup>조선대학교 치과대학 치과재료학교실

## Effects of Plasma Nitriding on the Surface Characteristics of Tool Steels

H.J. Lee<sup>a</sup>, H.C. Choe<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Metallurgical Engineering, Suncheon National University,  
 Suncheon, Chonnam, 540-742, Korea

<sup>b</sup>Department of Dental Materials, College of Dentistry, Chosun University,  
 Gwangju, 501-759, Korea

(Received 11 February 2003 ; accepted 24 March 2003)

### Abstract

Effects of plasma nitriding on the surface characteristics of tool steels have been investigated using wear tester, micro-hardness tester and scanning electron microscope (SEM). Commercial SKD 11 and SM45 alloy were used as specimens and were plasma nitrided using a plasma nitriding equipment for 5 hr and 10hr at 500°C. Microstructure and phase analysis were performed using SEM and XRD. It was found that plasma nitriding for 10hr at 500°C, compared with plasma nitriding for 10hr at 500°C, had a thick nitrided layer and produced a layer with good wear resistance and hardness as nitriding time increased. SKD11 alloy showed that wear resistance and hardness decreased, whereas surface roughness increased, compared with SM45 alloy.

*Keywords : Plasma nitriding, Surface characteristics, Wear resistance, Hardness*

### 1. 서 론

최근 가공기술의 발달로 인하여 각종 운송용기계, 가정용 전기, 전자제품, 산업기계, 사무용기계, 전자기기, 광학기계, 유리용기, 완구류, 건축재료 등에 필요한 대부분의 제품을 만드는 과정에서 많은 공구가 사용되고 있다. 산업사회가 고도화됨에 따라 금형가공을 비롯하여 금속을 성형하여 설계 및 제작에 이르기까지 모든 공구를 사용하여 로봇을 이용하여 자동으로 가공하게 되며 공구의 수명이 제품의 제작공정을 좌우하게 되고 경제적인 측면에서 수명의 연장이 필수적이다. 여러 산업현장 중에서도 금형의 사용은 필수적이며 최소의 공정

으로 제품을 생산할 수 있고 금형에 의하여 가공된 제품의 균일성과 정밀도가 뛰어나고 호환성이 좋으며 짧은 시간에 대량 생산이 가능하고 생산의 자동화가 용이하기 때문에<sup>1)</sup> 이를 가공하기 위한 공구의 수요가 크게 증가하고 있음에도 불구하고 공구의 수명의 단축 또는 공구의 마모로 인한 가공제품의 정확도가 감소하게 되는 문제점도 발생된다. 이런 이유로 금형산업이 선진국에 비하여 낙후되어 있으며 정밀한 금형의 제작과 설계에 필요로 부문에서도 뒤져 있는 형편이다. 최근에는 방전가공기 및 CNC공작 기계등의 발달로 NC 기계 가공, 자동가공시스템 등을 적용하여 정밀도를 향상시키고 가공시간 단축이 가능해 가공비를 절

\* Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

감하고 동시에 공구소재의 기계적인 성질이 많이 개선되었음에도 불구하고 그와 비례하여 가공방법이 더욱 심하고 가공에 의한 변형이 더욱 크게 제한이 되어 있어 장시간의 공구의 수명을 보장할 수 있는 공구의 표면처리가 절실히 요구된다. 그러나 이런 요구에 적합한 공구의 표면처리는 PVD 코팅 등으로 이를 개선하고 있으나 처리의 가격이 비싸고 따라서 공구의 가격이 높은 단점이 있다. 플라즈마질화법은 Egan<sup>2)</sup>에 의해 처음 보고된 플라즈마의 용이한 조절이 가능해짐에 따라 급격한 발전을 거듭하여 이미 저합금강의 표면경화목적<sup>3)</sup>으로 사용되고 있으며 고온에서 행하는 침탄에 의한 경화와는 달리, 이온 질화의 경우 플라즈마를 이용한 저온공정이 가능하므로 재료의 변형을 최소화하면서도 표면경화를 행할 수 있는 장점이 있다. 또한 가스연질화, 가스질화, 염욕질화와는 달리 경제적이고 무공해의 특징을 나타내며, 비철 등의 재료에도 질화가 가능하여 정밀한 규격을 요하는 미세 부품의 표면경화에 응용되고 있다<sup>3-5)</sup>. 플라즈마에 의한 질화는 가스질화와는 달리 스퍼터링 현상에 의해 질소이온과 Ar 이온이 연속적으로 질화대상물에 전달됨으로서 표면산화막을 파괴하여 제거하고, 첨가된 Ar gas가 플라즈마현상에 의해 질소원자에 대한 질화 대상물의 흡착 및 확산을 용이하게 하는 현상과 가속된 질소이온에 의해 Fe 원소가 스퍼터링된 후 다시 질소이온과 결합하여 FeN, Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N등을 형성하는 것이다<sup>7)</sup>. 이때 질화층의 형성에 사용되는 질소의 공급원은 재료의 표면에 형성된 질화물의 분해과정에서 생성된 질소이며, 전형적인 확산 거동을 통하여 내부로 확산하여 질화물을 형성하여 공구나 금형의 표면특성을 개선하게 된다. 이와 같이 공구의 수명을 향상시키기 위하여 표면에 플라즈마 질화처리를 행하며 절삭공구 및 내마모성 공구 분야에 응용할 수 있는 표면처리 조건확립이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 이러한 기술의 향상과 발전을 위하여 각종 공구강으로 폭넓게 사용되고 있는 SKD11과 같은 공구강의 표면에 플라즈마질화를 행한 후, 질화층의 분석과 질화표면조직 및 표면특성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시편은 시판되고 있는 공구강과 금형재료인 SKD11과 SM45를 사용하였으며 시편의 화학조성은 표 1과 같다. 시편의 가공 및 열처리는 관상로를 사용하여 SKD 11의 경우 담금질에 따른 변형을 최대로 억제하기 위해 담금질 전 미리 약 800℃의 온도로 1hr동안 Ar 분위기로 예열을 한 후, 오스테나이트에 탄소의 균일화를 위해 약 1시간 동안 약 1000℃의 온도로 유지한 다음 약 60℃까지 냉각시키고 템퍼링을 시행하였다. SM45의 경우 약 910℃의 온도에서 30분간 유지한 후 30초 동안 약 60℃의 온도에서 유냉하였다. 다시 400℃의 온도에서 약 40분 동안 템퍼링을 행하였다. 열처리가 끝난 각각의 시편은 약 10×10 mm<sup>2</sup>로 절단한 후 #2000의 SiC연마지로 연마하여 시편의 표면상태를 최대한 균일하게 표면거칠기를 부여하였다.

플라즈마질화는 SM45 및 SKD11 공구강을 플라즈마질화장치의 음극에 장입하고 각각 500℃의 온도에서 5 및 10시간까지 질화를 하였으며 작업 전 미리 Ar gas를 일정량 흘려보내 1시간동안 pre-sputtering을 실시하고 pre-sputtering이 끝난 시편은 Ar과 N<sub>2</sub> gas를 각각 1 : 1의 비율로 챔버내에 용입하여 0.5torr의 압력으로 유지시킨 후 600V, 15mA의 전압과 전류로 플라즈마 방전을 일으켜 플라즈마질화를 수행하였다. 플라즈마질화된 시편의 표면과 층의 분석은 질화된 상의 분석과 구조를 XRD 및 SEM을 사용하여 분석하였다. 질화층의 경도는 마이크로비커스 경도계를 사용하여 각각 하중 50g, 하중작용시간 30초로 각 시편당 5회의 시험을 행한 후 평균치를 택하였다. 시편의 내마모성은 마모시험기를 사용하여 측정하였으며 상대 마모재료는 SCM440강을 사용하여 건식, 상온, 마모하중 7.2kg, 마모거리 50m, 마모속도 1.3 m/sec의 조건으로 하였다. 마모량은 주사전자

Table 1. Chemical composition of specimen

Specimen	Elements (wt%)						
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Fe
SKD11	1.40	0.40	0.60	11.00	1.30	0.50	Bal.
SM45	0.45	1.00	0.60	5.00	1.20	0.40	Bal.

현미경(SEM)을 사용하여 마모시험후의 흔적을 관찰하여 계산하였다. 마모량을 다음의 식<sup>8)</sup>으로 구하여 표로 나타낸 것이다.

$$W=B[r^2 \sin^{-1}\left(\frac{b}{2r}\right)-\left(\frac{b}{2}\right)\sqrt{r^2-\left(\frac{b^2}{4}\right)}]$$

여기서 B는 마모재의 폭, b:마모자극의 폭, r:마모재의 반경 이다.

플라즈마질화처리시편의 표면의 표면거칠기는 표면조도계를 사용하여 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 열처리 시편의 조직

그림 1은 열처리 후의 시편 표면을 Nital reagent(10ml HNO<sub>3</sub>+1 l distilled water)에서 에칭한 후 광학현미경을 통해 관찰한 SKD11과 SM45

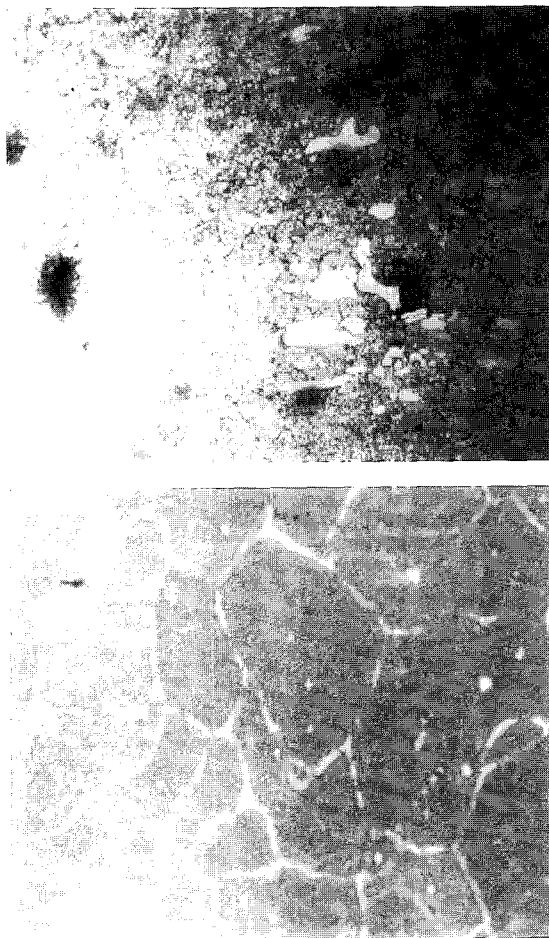


Fig. 1. Microstructures of SKD11 alloy and SM45 alloy, (a) SKD11 (b) SM45.

의 표면사진으로, (a)에서 보면 SKD 11의 경우 다량의 펄라이트조직과 페라이트상이 형성되어 있으며 이는 약 0.8% 이상의 탄소를 함유한 강에서 흔히 나타나는데 1.4wt%의 탄소를 함유한 SKD11의 경우 오스테나이트( $\gamma$ -Fe)를 A<sub>1</sub>온도 이하로 냉각시키면 페라이트( $\alpha$ -Fe)나 시멘타이트(Fe<sub>3</sub>C)에 대해 동시에 과포화되기 때문에 공석변태가 나타나 그림과 같은 조직이 형성된다<sup>22)</sup>. 그러나 약 0.45 wt% C를 함유하고 있는 SM45에서는 탄소가 고용되어 있는 페라이트 조직만을 형성하고 있으며 입계의 형성이 뚜렷하게 나타나 있다<sup>7)</sup>.

#### 3.2 플라즈마질화층과 표면

그림 2는 플라즈마 질화된 표면을 SEM으로 촬영한 사진으로 (a)는 SKD11강을 5시간 질화처리한 사진이며 (b)는 SKD11강을 10시간, (c)는 SM45강을 5시간, (d)는 SM45강을 10시간 동안 질화한 시편의 사진이다. 전체적으로 표면에 균일한 질화물의 형성을 보이고 있다. 특히 표면에서 기공이 존재한 형태를 보여 500°C 이상에서 장시간 질화처리를 행하였기 때문에 주로 기공이 있는  $\epsilon$ (M<sub>2-3</sub>N) 상의 질화물<sup>10-12)</sup>로 덮여 있음을 예측할 수 있다. (a)는 5시간 질화한 경우로 질화 표면에 부분적으로 균질하지 않은 부분은 있지만 비교적 균일한 표면을 보이며 질화시간을 길게 하여 10시간으로 하면 (b)에서 알 수 있듯이 더 균일한 표면을 보인다. (c)는 SM45를 5시간 질화한 경우로 SKD11에 비하여 균일한 질화표면을 보인다. 질화시간을 10시간으로 증가하면 질화표면의 형상은 더 균일한 양상을 보인다.

그림 3은 SKD11의 질화처리 하지 않은 경우와 질화처리를 행한 경우의 표면을 X-선 회절기를 이용하여 얻은 XRD 회절패턴이며 질화하지 않은 경우는  $\alpha$ -Fe(BCC)구조를 보이고 있으나 질화처리를 한 경우는 Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N등의 상이 나타나고 있다. 따라서 주로 고온에서 형성된 질화상은 F<sub>2-3</sub>N이며 질화시간이 길어짐에 따라 F<sub>2-3</sub>N상의 피크가 뚜렷하게 나타나 주로  $\epsilon$ 상의 F<sub>2-3</sub>N상이 형성되었음을 확인할 수 있다. 그림 4의 SM45의 회절패턴과 전반적으로 유사한 경향을 보이나 플라즈마 질화의 시간에 따라 Fe<sub>3</sub>N질화물이 주로 형성되며 질화층에는 기공이 없는  $\gamma'$ (Fe<sub>4</sub>N)상의 질화물에

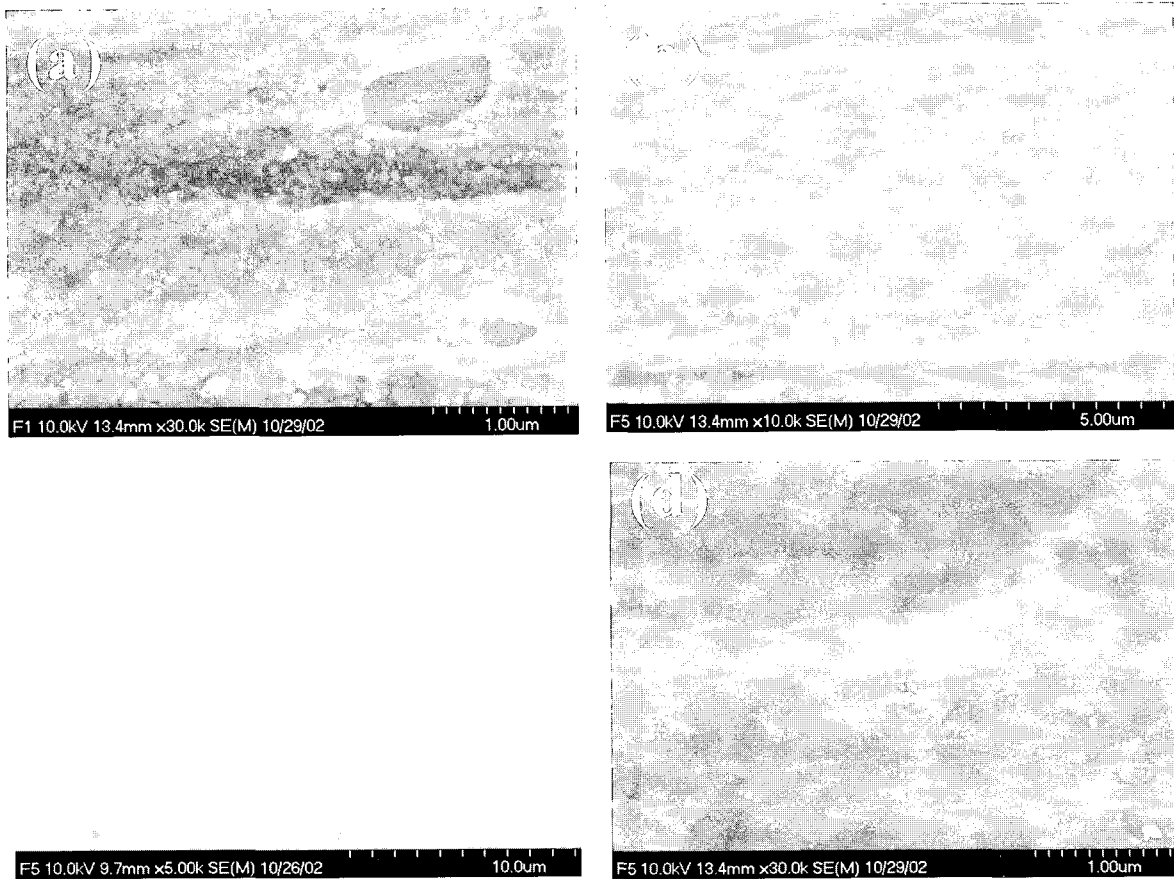


Fig. 2. SEM showing the of plasma nitrided surface of specimen, (a) SKD11, 5hr nitriding (b) SKD11, 10hr nitriding (c) SM45, 5hr nitriding (d) SM45, 10hr nitriding.

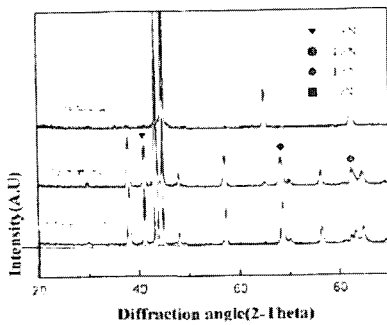


Fig. 3. XRD patterns of non-nitrided and nitrided SK11 alloy.

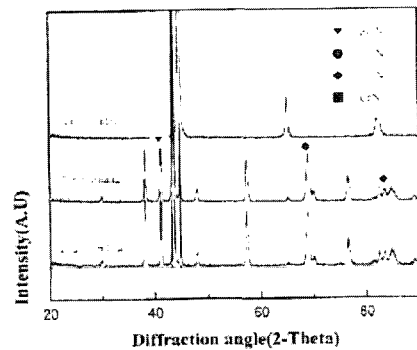


Fig. 4. XRD patterns of non-nitrided and nitrided SM45 alloy.

서 질화시간이 증가함에 따라 다량의 기공을 포함하고 있는  $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$  상으로 변화<sup>7,10-12)</sup>함을 알 수 있다.

그림 4는 플라즈마질화 전과 후의 SM45 강의 XRD 회절패턴으로 질화처리한 SM45강은 질화처리를 행하지 않은 SM45에 비해 상의 intensity가 다소 증가하며 두 시편 모두 5시간 플라즈마질화한 경우는  $\text{Fe}_4\text{N}$ 과  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ 상이 형성되고 있음을 알 수 있다. 10시간으로 장시간 질화처리를 하면 질

화하지 않은 것에 비하여  $\text{Fe}_4\text{N}$ 외에도  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ 질화물이 형성됨을 나타낸다.  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ 질화물은 내마모성이 매우 우수하며  $\text{Fe}_4\text{N}$ 은 내식성이 우수하고  $\text{M}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_3\text{N}$  질화물은  $\text{M}_4\text{N}$ 에 비해 경도는 높으나 취약하고 질화물 내부에 다량의 기공을 포함<sup>7,10)</sup>하고 있는 것으로 보고되어 있다. 또한 Table 2에서 알 수 있듯이 질화표면의 경도는 질화시간이 증가함에 크게 증가하였으며 SKD11의

Table 2. Hardness of SKD11 and SM45 with plasma nitriding time

Hardness (Hv)	Nitriding Time		
	0hr	5hr	10hr
SKD11	600	650	800
SM45	750	810	960

Table 3. Wear volume of SKD11 and SM45 with plasma nitriding time

Wear Volume (mm <sup>3</sup> )	Nitriding Time		
	0hr	5hr	10hr
SKD11	4.5	1.3	0.6
SM45	3.2	0.7	0.4

경우가 SM45보다 경도가 낮게 나타나 질화층의 두께가 낮게 형성되었음을 알 수 있다.

그럼 5는 플라즈마질화 층을 관찰하기 위하여 Marbles reagent(10g CuSO<sub>4</sub>+50ml HCl+50ml distilled water)에서 에칭한 후, SEM을 사용하여 SM45의 질화층단면을 촬영한 사진으로 여기에서 보면 질화시간이 증가할 수록 질화층의 두께가 두

껍게 나타나고 있다. 플라즈마질화를 5시간처리한 (a)는 SKD11의 것으로 표면에 화합물층과 확산층 및 고용체화층으로 구분되어 층이 형성되고 그 밑에는 앞의 시편조직에서 고찰한 퍼얼라이트 조직이 나타나고 있다. (b)의 경우 질화시간을 10시간으로 하여 촬영한 것으로 질화층이 두꺼워지며 질화층과 시편의 기지와 명백한 경계선을 보이고 있다. (c)는 SM45강의 질화층을 나타낸 것으로 (a) 및 (b)와는 달리 기지의 조직이 퍼얼라이트 조직을 나타내지 않고 있다. (a)에서와 마찬가지로 5시간 질화한 경우 질화층의 형성이 매우 얇은 반면 10시간 질화할 (d)의 경우 질화층이 점차 두꺼워짐을 알 수 있다. 또한 SM45의 경우 SKD11보다 질화층이 두껍게 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 Cr, Mo, W, V등을 함유한 강에서 플라즈마질화두께  $d$ 는<sup>13)</sup>

$$d = (2NDt/RX)^{1/2}$$

식에 따라서 합금원소의 농도 X가 증가함에 따라 플라즈마질화속도가 감소하며 SKD11의 경우 위의 식과 같이 합금원소의 영향으로 인해 SM45

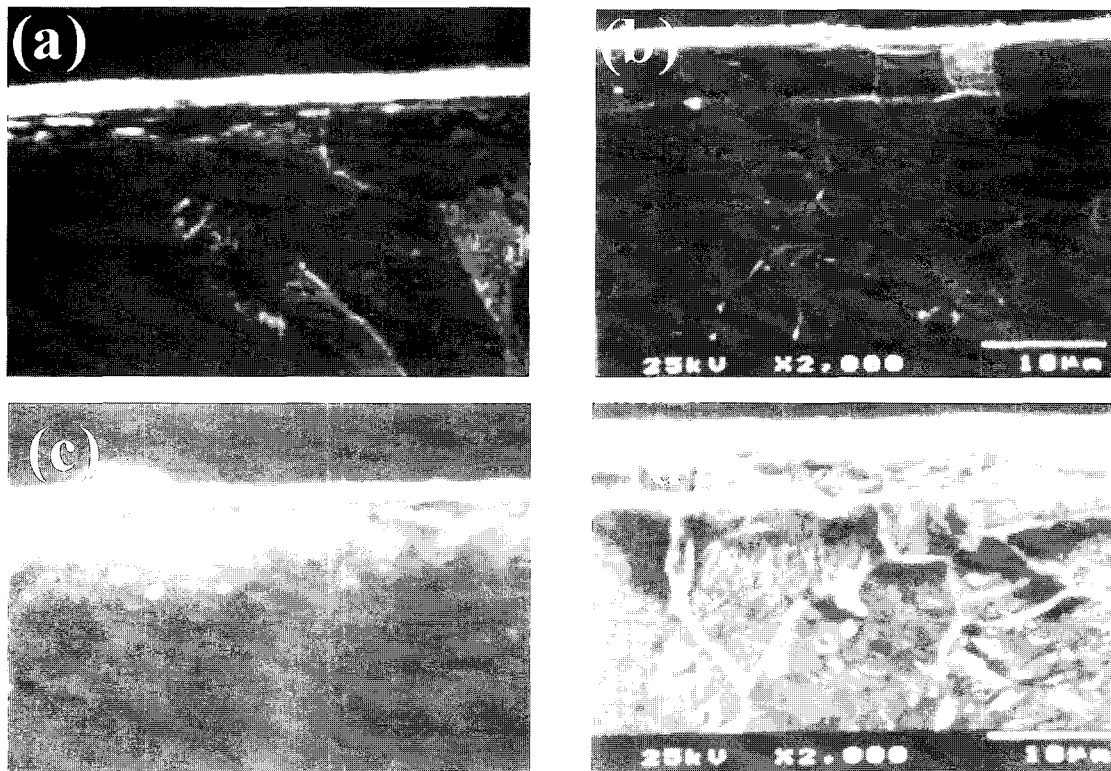


Fig. 5. SEM showing the plasma nitrided layer of samples, (a) SKD11, 5hr nitriding (b) SKD11, 10hr nitriding (c) SM45, 5hr nitriding (d) SM45, 10hr nitriding.

보다 질화속도가 느리게 되어 층이 다소 얇게 나타난 것으로 판단된다. 여기서 N은 표면질소농도, X는 시편의 합금원소농도, R은 질화물에서 합금원소에대한 질소농도의 비, D는 페라이트에서 질소의 확산계수, t는 질화시간이다. 그러나 고온에서 장시간 가열을 하게 되면 (b)와 (d)와 같이 조직의 변화가 발생되고 강도와 인성에 있어서 재료의 기지조직의 변화가 있을 수 있을 것으로 생각된다. 예를 들면 스테인리스강의 경우 합금원소의 영향으로 플라즈마질화 속도가 매우 낮으며 Zhang등<sup>13)</sup>은 AISI 316 스테인리스강을 570℃에서 플라즈마질화하여 그 표면을 XRD로 조사한 결과 sublayer 1은 주로 fcc인  $\gamma'$ ((Fe, Cr, Ni)<sub>4</sub>N과 오스테나이트, CrN으로 구성되고 최외각 표면에는 hcp의 상이 존재하며 sublayer 2는 오스테나이트, 페라이트 및 CrN으로 구성되며 페라이트상은 질화층의 외각에서 내부로 갈수록 증가한다. 또 sublayer 3은 질소가 고용된 fcc구조를 갖게 된다.

### 3. 3 플라즈마질화층의 내마모성과 표면 거칠기

그림 6은 플라즈마질화된 SKD11을 질화시간에 따라 마모특성을 SEM으로 조사한 것으로 여기서 (a)는 SKD11을 플라즈마질화하지 않은 시편의 것이고 (b)는 플라즈마질화를 5시간 및 (c)는 10시간 처리한 경우의 것을 나타낸다. 또한 SM45급 형강을 플라즈마질화한 후 내마모성을 조사한 것으로 (d)는 SM45를 플라즈마질화하지 않은 시편의 것이고 (e)는 플라즈마질화를 5시간 및 (f)는 10시간 처리한 경우의 것을 나타내고 있다. 여기에서 SKD11의 경우, 질화하지 않은 경우의 마모양상은 심한 scuffing 현상이 나타나고 있지만 플라즈마질화를 5시간 한 경우는 이 현상이 크게 줄어들음을 알 수 있다. 이는 표면에 형성된 질화물의 영향으로 내마모성이 크게 향상된 것을 알 수 있으며 질화시간을 10시간으로 길게 하면 (b)에 비하여 그 현상은 크게 줄어들음을 알 수 있어 내마모성이 우수함을 알 수 있다. 플라즈마질화 후의 시편의 마모면을 나타내는 SEM사진에서 질화시간이 길어짐에 따라 마모면적이 줄어들음을 볼 수 있

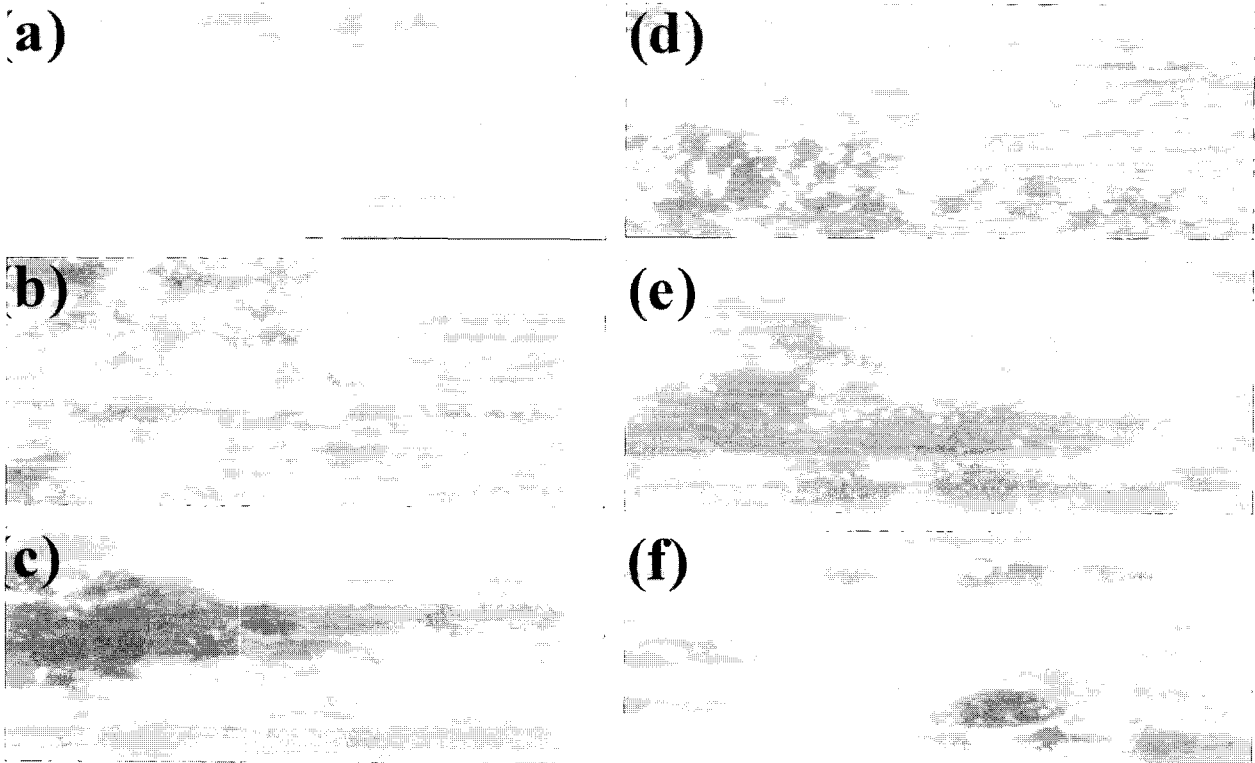


Fig. 6. SEM micrographs showing the wear trace for non-nitrided and nitrided samples, (a) SKD11, non-nitriding, (b) SKD11, 5hr nitriding, (c) SKD11, 10hr nitriding (d) SM45, non-nitriding, (e) SM45, 5hr nitriding, (f) SM45, 10hr nitriding.

는데 이는 질화시간이 길어짐에 따라 Fe<sub>2</sub>N의 형성이 가속화되어 표면의 경도가 증가하기 때문으로 생각된다. 질화층은 마모면의 온도가 상승해도 충분한 강도를 유지하며 표면에 형성된 질화물이 고체윤활제로 작용하여 금속상호간의 마찰면사이에서 응착을 방해하고 용착을 방지하기 때문에 마모가 감소되며 만약 질화층이 충분치 않은 경우라도 표면층에 형성된 질화물이 마찰 및 마멸단계에서 상대편 재료와의 사이에 생기는 응착 혹은 용착을 억제하는 역할에 의해 마모를 감소시키기 때문에 단시간 플라즈마질화하였을 경우라도 질화층으로 인해 처리하지 않는 경우보다 마모량이 감소하였을 것이다<sup>8)</sup>. SM45의 경우, 질화하지 않은 경우의 마모양상(d)은 앞의 SKD11과 같이 심한 scuffing 현상이 나타나고 있지만 플라즈마질화를 5시간 한 경우는(e) scuffing현상이 크게 줄어들 수 있다. 또 질화시간을 10시간으로 길게 하면 (e)에 비하여 표면의 거칠기가 크게 줄어들어 내마모성이 증가한다는 것을 알 수 있는데 이는 F<sub>2-3</sub>N의 질화물의 형성량이 크게 증가하였기 때문으로 생각된다. SM45는 Table 3에 나타난 바와 같이 SKD11보다 마모량이 적게 나타나며 플라즈마질화시간이 길어짐에 따라 마모량이 크게 감소되는 특성을 나타낸다. 이는 합금원소의 차이에 따라 변하며 형성된 질화층에 기여하는 원소에 의한 영향인 것으로 생각된다.

표 4는 플라즈마질화후 표면의 거칠기를 표면조도계를 사용하여 조사한 것으로 질화처리를 하지 않은 경우는 표면의 거칠기가 크게 나타나지만 플라즈마질화를 행함으로써 그 값이 전체적으로 절반 값으로 크게 감소됨을 알 수 있다. 또한 질화시간을 길게 할 수 록 거칠기는 약간 감소하며 5시간 처리한 것에 비하여 크게 감소하지는 않는

다. 따라서 플라즈마질화를 행함으로써 표면의 거칠기를 감소하여 미려한 표면을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. SKD11과 SM45의 경우는 시편에 따라 크게 차이는 없지만 합금원소의 영향으로 형성된 질화층의 영향으로 다소 거칠기에서 차이를 보이는 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

금형 및 공구강용으로 사용되는 SKD11과 SM45강의 표면에 미치는 플라즈마질화의 영향을 조사하기 위하여 질화층을 형성시킨 후 미세조직을 관찰하고 기계적특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 기지의 조직은 SKD11공구강에서는 퍼얼라이트 조직을 하며 SM45의 경우 페라이트조직을 형성하였다. 플라즈마질화표면은 XRD분석결과 주로 F<sub>2-3</sub>N과 Fe<sub>4</sub>N이 형성되었고 SM45의 질화층의 두께는 SKD11에 비해 두껍게 형성되었고 질화시간이 증가할수록 두꺼워 졌다.
- 2) 마모시험결과 내마모성은 질화시간이 증가할수록 크게 증가하였으며 마모량은 SM45강이 SKD11보다 낮게 나타났다.
- 3) 질화표면의 거칠기는 플라즈마질화된 경우 크게 감소하였으며 질화시간이 증가함에 따라 감소되는 경향이며 SM45강이 SKD11보다 거칠기가 감소하여 매끄러운 표면이 형성됨을 알 수 있다.

#### 후 기

본 연구논문은 2001년 순천대학교 공과대학 학술진흥재단 연구비지원으로 수행되었음

Table 4. Surface roughness of SKD11 and SM45 with plasma nitriding time

Nirtiding Time Surface Roughness (μm)		0hr	5hr	10hr
		SM45	Ra 4.333 ± 0.243	1.514 ± 0.241
	Rmax 27.7 ± 2.667	15.3 ± 1.454	13.6 ± 2.54	
	Rz 24.56 ± 2.253	11.59 ± 1.163	12.5 ± 1.44	
SKD11	Ra 4.6 ± 1.54	1.53 ± 1.33	1.43 ± 1.67	
	Rmax 25.3 ± 1.36	14.3 ± 1.14	12.3 ± 1.78	
	Rz 25.3 ± 1.65	12.3 ± 1.25	13.3 ± 1.374	

## 참고문헌

1. Jones, F. D, Die Design and Die Making Practice, Mech. Pub. Co, (1952) 23.
2. JJ. Egan, U. S. Patent 1837256, (1931).
3. Gas Nitriding, Metal Hand Book, 8th Ed., ASM, Metal Park, OH, 2 (1964) 149.
4. A. S. Korhone and E. H. Sirvio, Thin Solid Films, 96 (1982) 103.
5. A. Maclahniak, T. Karpinsk, Ind. Heat., April (1980) 42.
6. C. K. Jones, S. W. Matin, D. J. Sturges, M.Hudis, Heat treatment, Metal Soc., London, (1975) 71.
7. J. Kobel, Die Nitroschichtbildung bei der Glühbehandlung, Forschungsbereich des Landes NRW Nr1555, Westdeutscher Verlag, Köln /opladen, (1965).
8. H. C. Choe, K. Y. Hwang, K. H. Kim, J. Japan Inst. Metals, 64 (2000) 79.
9. L. S. Darken, R. M. Fisher, Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, by permission of the Metallurgical Society of AIME.
10. U. B. Byon, G. H. Lee, K. S. Nam, C. K. Won, J. K. Inst. Met. Mat., 30 (1992) 375.
11. R. Hugon, G. Henrion, M. Fabry, Surface and Coating Technology, 59 (1993) 82.
12. M. Ohring, The materials science of Thin Films, 110, Academic press INC., America, San diago, (1992)
13. Z. L. Zhang, T. Bell, Surface Engineering, 1 (1985) 131.