플라즈마 이온질화 공정온도가 SCM440강의 내구성에 미치는 영향

정상옥* · 박일초** · 이천호*** · 김성종****,†

*DNV GL 해상팀

**목포해양대학교 LINC+사업단

*** (주)디지털산업기전

****목포해양대학교 기관시스템공학부

Effect of Plasma Ion Nitriding Temperature on the Durability of SCM440 Steel

Sang-Ok Chong*, Il-Cho Park**, Cheon Ho Lee*** and Seong-Jong Kim****,†

*Division of Maritime, DNV GL, Busan, 46971, Korea

**LINC+, Mokpo National Maritime University, Mokpo, 58628, Korea

***Digital Electric Generation of Industry, Inc., Yeongam, 58451, Korea

****Division of Marine Engineering, Mokpo National Maritime University, Mokpo, 58628, Korea

†Corresponding author : ksaj@mmu.ac.kr

(Received August 9, 2019 ; Revised September 24, 2019 ; Accepted September 27, 2019)

Abstract

In this study, plasma ion nitriding technology was applied to investigate the effect of plasma ion nitriding temperature and the surface roughness of SCM440 steel on the durability of SCM440 steel for gear material. The mechanical properties of the plasma ion nitrided specimens were examined using a comprehensive analysis of nitriding depth, phase change, microstructure and micro-Vickers hardness values. As a result, the durability of SCM440 steel was found to be more significantly affected by plasma ion nitriding temperature than surface roughness. As the plasma ion nitriding temperature increased, the composite phase of brittle γ' -Fe₄N + ϵ -Fe₂₋₃N was converted into a single phase of γ' -Fe₄N, and the depth of the nitride layer increased, making it suitable for gear materials.

Key Words : Plasma ion nitriding, SCM440 steel, Durability, Gear

1. 서 론

기어용 소재로 많이 사용되고 있는 SCM440강의 내구성 향상을 위해 다양한 열처리가 적용되고 있다. 탄소강 및 저합금강의 경우 불림 또는 퀴칭, 템퍼링 후 표면 담금질을 통해 표면 경도를 향상시킨다. 특히 저온 템퍼링은 탄소량이 0.4% 이상인 구조용 특수강에서 치면의 내마모성과 피로강도를 향상시키기 위해 적용되고, 고온 템퍼링은 터빈과 같은 고속회전체에 주로 적용된다. 그 외에 고주파 담금질이나 0.02 ~ 0.25%의 저탄소강에 적용되는 침탄 등도 널리 적용되고 있다. 그

러나 이러한 열처리 방법은 900℃ 이상의 고온에서 진행되기 때문에 제품의 비틀림이나 변형이 발생하기 쉽고, 열처리 후에는 반드시 후가공이 필요하여 추가적인 비용과 시간이 소모되는 단점이 있다.

본 연구에서 적용된 플라즈마 이온질화도 기어재료의 기계적 특성과 부식 저항성 향상을 위해 널리 사용되고 있는 열화학적 표면개질 방법이다. 플라즈마 이온질화는 염욕이나 가스 질화법에 비해 공정시간이 짧으며, 폐수 및 독성 가스가 발생하지 않아 친환경적이다. 또한 저온에서 공정이 이루어지기 때문에 표면처리 후 제품 변형이 거의 없다. 따라서 플라즈마 이온질화 적용 시 후가공이 필요 없어 공정 간소화에 따른 경제적 이

점이 있다.

플라즈마 이온질화 처리 후 질화 층의 구조를 살펴보면 표면 최외각에는 높은 경도를 나타내는 질화물의 화합물 층(compound layer)이 형성되며, 그 하부에는 질소의 확산으로 인해 모재에 비해 높은 경도를 나타내는 확산 층(diffusion layer)이 형성된다¹⁾. 이는 플라즈마 이온질화 특성 상 질화 층 상부에 γ' -Fe₄N 상이 먼저 생성되고 질소 농도가 증가할수록 ϵ -Fe₂₋₃N 등이 생성되기 때문이다²⁾. 따라서 질화 층의 상부는 γ' -Fe₄N 상과 ϵ -Fe₂₋₃N이 얇게 형성되어 높은 경도를 나타내지만 높은 내부 응력으로 취성을 일으키기 쉽다³⁾. 한편 플라즈마 이온질화는 질소와 탄소 양을 조절함으로써 ϵ -Fe₂₋₃N 단상을 생성 및 증가시킬 수 있다. 그리고 주로 저탄소강에서는 γ' -Fe₄N상이 생성되기 쉬우며, 공정조건에 따라 γ' -Fe₄N 단상 또는 ϵ -Fe₂₋₃N상과 함께 생성되기도 한다⁴⁾. 일반적으로 공정시간이 길고 온도가 높을수록 질소의 확산계수가 지수 함수적으로 증가하여 높은 경도와 두꺼운 질화 층이 형성된다⁵⁾. 그러나 화합물 층은 특히 기어 배열이 어긋난 상태(misalignment)에서 운전 시 기어 수명을 단축시킬 수 있기 때문에 질화 특성에 따른 적절한 질화 층 깊이를 적용하는 것이 중요하다⁶⁾. 따라서 플라즈마 이온질화 공정 시간, 공정온도, 혼합 가스비, 펄스비 등에 따라 표면에 생성되는 화합물의 상(phase)에 기인하여 기계적 특징이 달라지므로 적용분야와 목적에 따른 적절한 플라즈마 이온질화 처리가 필요하다.

본 연구에서는 기어용 재료인 SCM440강에 대하여 다양한 플라즈마 이온질화 공정 온도와 SCM440강의 표면 거칠기 조건에서 플라즈마 이온질화 처리 후 질화 층 깊이, 상 변화 및 표면과 단면의 마이크로 경도 값을 측정하여 기계적 특성을 규명하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 기어용 재료인 SCM440강의 화학 조성비는 Table 1에 제시하였다. 시편은 지름 20mm의 원형봉(rod)을 6mm 두께로 일정하게 절단 후 다양한 표면 거칠기를 형성시키기 위해 에머리 페이퍼 #100, #220, #600, #1000으로 각각 연마하였다. 그리고 증류수와 아세톤으로 세척하고 열풍 건조 후 플라즈마 이온질화를 실시하였다. Fig. 1은 DC 글로우 방전 플라즈마 이온질화 개략도를 나타낸 것이며, 플라즈마 이온

Table 1 Chemical compositions of SCM440 specimens

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe
(wt.%)	0.4	0.21	0.68	0.12	0.15	0.17	0.09	0.95	0.16	Bal.

Fig. 1 Schematic diagram of plasma ion nitriding treatment

Table 2 Plasma ion nitriding parameters

Parameters	Unit	Value
Treatment time	h	30
Treatment temperature	℃	500, 530, 580
Gas ratio	%	70 N ₂ + 30 H ₂
Chamber pressure	Pa	450 ~ 470
Discharge voltage	V	440 ~ 480

질화 공정조건은 Table 2와 같다. 플라즈마 이온질화 처리 전후 시편의 표면 거칠기는 surface roughness measuring tester(KOSAKA, SE-600)를 이용하여 JIS'94 규격에 따라 3회 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 플라즈마 이온질화 처리 후 광학현미경으로 횡단면을 관찰하여 질화 층을 조사하였다. 질화 층의 상(phase) 구조는 Cu K α (파장: 0.154Å) 조건에서 400kV, 30mA로 인가하여 X-선 회절(Rigaku Corporation, Smartlab)을 통해 분석하였다. 그리고 마이크로 비커스 경도 측정은 마이크로-비커스 경도계(Indentec, ZH μ -A)를 이용하여 측정 시 인가하중을 표면 거칠기 조건은 100 gf으로, 세밀한 질화 깊이 분석을 위한 횡단면은 10 gf으로 달리 설정하여 10초 동안 유지 후 측정하였다. 횡단면의 미세 조직 관찰을 위한 시편은 경면연마 후 에칭(94.5% 에탄올 100ml + 63% 질산 100ml 용액)하여 광학현미경으로 분석하였다.

3. 실험 결과

3.1 표면 거칠기 분석

Table 3은 플라즈마 이온질화 전후 시편 표면의 평균 거칠기(R_a)와 최대점 높이 거칠기(R_y)를 측정한 것이다. 플라즈마 이온질화 후 표면의 평균 거칠기(R_a)는

Table 3 Measurement of surface roughness

Emery paper No.		#100		#220		#600		#1000	
Roughness (μm)		R _a	R _y	R _a	R _y	R _a	R _y	R _a	R _y
Untreated		0.37	2.0	0.2	1.1	0.1	0.4	0.1	0.7
Process temperature (°C)	500	0.7	5.4	0.4	4.2	0.2	2.3	0.3	3.9
	530	0.6	4.9	0.3	2.8	0.2	2.3	0.2	2.4
	580	0.9	6.4	0.38	3.7	0.3	2.7	0.3	3.7

약 2-3배 정도 증가하였고, 최대점 높이 거칠기(R_y)는 약 3-5배 정도 증가하여 표면 거칠기가 전반적으로 증가하는 경향이 확인되었다. 이는 플라즈마 이온질화 처리 중 재료 표면에 질소 흡착이 증가하면서 표면 거칠기 역시 증가한 것으로 판단된다⁷⁾. 일반적으로 플라즈마 이온질화가 가스 질화보다 표면 거칠기 변화가 작게 나타나는 것으로 알려져 있으며, 회주철이나 구상흑연주철의 경우 플라즈마 이온질화 처리 후 약 10배까지 증가하기도 한다⁸⁾. 본 연구 결과에서 평균 거칠기에 비해 최대점 높이 거칠기의 변화가 더 크게 나타난 점을 고려해보면 플라즈마 이온질화 공정 중 질소이온이 상대적으로 뾰족한 요철부분에 더 집중적으로 흡착되는 것으로 여겨진다. 그러나 본 연구에서 플라즈마 이온질화 처리 전후 평균 거칠기(R_a)의 차이가 가장 크게 나

탄ان 에머리 페이퍼 #100번(공정온도 580°C)의 경우에도 그 차이가 약 0.5 μm 이내로 매우 작기 때문에 실질적으로 후가공이 필요하지 않다고 판단하였다.

3.2 XRD 분석

Fig. 2는 플라즈마 이온질화 처리된 시편 표면에 대하여 X-ray diffraction(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다. 플라즈마 이온질화 처리 후 ϵ -Fe₂₋₃N상과 γ '-Fe₄N상이 주로 생성되었으며, 거칠기 증가에 따라 두 상의 2 θ Intensity 값의 차이를 보이지만 거칠기 증감에 따른 뚜렷한 상 변화 경향은 나타나지 않았다. 일반적으로 플라즈마 이온질화 처리 시 γ '-Fe₄N상이 먼저 생성되며 이후 질소가스 양, 공정온도 및 공정시간이 증가하면서 ϵ -Fe₂₋₃N상이 생성된다⁹⁾. 그리고 질소가스 양이 증가할수록 표면에 질소 흡착이 용이하여 ϵ -Fe₂₋₃N상이 주상으로 존재하지만¹⁰⁾, 공정시간이 길어질수록 ϵ -Fe₂₋₃N상이 적어지는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 따라서 플라즈마 이온질화 공정온도가 500°C에는 ϵ -Fe₂₋₃N상과 γ '-Fe₄N상이 생성되었으나 전반적으로 ϵ -Fe₂₋₃N상의 2 θ Intensity 값이 더 높게 나타난 반면, 530°C에서는 γ '-Fe₄N의 값이 더 높게 나타났다. 더욱이 580°C에서는 ϵ -Fe₂₋₃N상이 거의 나타나지 않아 γ '-Fe₄N상이 주상으로 분석되었다. 결과적으로 플라즈마 이온질

Fig. 2 XRD patterns of plasma ion nitrided SCM440 specimens

Fig. 3 Cross-sectional micrographs of plasma ion nitrided SCM440 specimens; epoxy resin (a), nitriding layer (b), and substrate (c)

화 처리에 따른 표면의 상 변화는 표면 거칠기의 영향을 거의 받지 않았으며, 공정온도 증가에 따라 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₂₋₃N의 복합상이 γ' -Fe₄N 단상으로 전환되는 경향을 확인할 수 있었다¹²⁾.

3.3 횡단면 미세조직 분석

Fig. 3은 플라즈마 이온질화 처리된 시편의 횡단면 미세조직을 관찰한 것이다. 질화 층은 에칭 시 부식되어

상대적으로 검게 나타나 모재와 구분되었다. 표면 거칠기에 따른 질화 층(Fig. 3 (b))의 깊이는 큰 차이를 보이지 않았으나, 공정온도가 증가할수록 질화 층 깊이가 증가하는 경향을 나타냈다. 플라즈마 이온질화 처리 초기에 질화 층은 재료 표면에 질소의 확산이 지수 함수적으로 증가하여 질화 층이 급격히 형성되지만 시간이 지날수록 스퍼터링(sputtering)이 표면에 형성된 질화물 제거, 탈질 및 자유 Fe 원자의 방해물로 작용하여 질화 층의 확산속도가 감소하게 된다¹³⁾. 앞선 Fig. 2의 XRD 분석 결과를 통해 플라즈마 이온질화 처리 시 최외각 상부 층에는 ϵ -Fe₂₋₃N와 γ' -Fe₄N의 화합물 층이 형성되는 것을 확인하였고, 그 하부에는 질소가 내부로 침투하여 확산되는 확산 층이 형성된다. 여기에서 재료 상부에 형성된 화합물 층과 확산 층까지의 총 깊이가 질화 층이 된다. 또한 이 질화 층은 모재(Fig. 3(c))에 비해 높은 경도를 나타내어 기계적 특성을 구분할 수 있는 층 경화 층 또는 간략히 경화 층이라고도 한다¹⁴⁾.

3.4 마이크로-비커스 경도 분석

3.4.1 표면 마이크로 경도 분석

Fig. 4는 모재 및 플라즈마 이온질화 처리된 시편 표면의 마이크로-비커스 경도 값을 계측하여 나타낸 것이다. 모든 플라즈마 이온질화 처리된 시편은 모재에 비해 현저히 높은 경도 값을 나타냈으며, 표면 거칠기 보다는 공정온도 변화에 따라 경도 값의 차이를 보였다. 공정온도 500°C에서 가장 높은 표면 경도 값을 나타냈으며, 이후 공정온도가 증가할수록 표면 경도 값이 감소하는 경향을 나타냈다. 한편 표면 거칠기가 증가할수록 상대적으로 표면 경도 값이 증가하는 것으로 보이나 뚜렷한 경향은 파악하기 어렵다. 일반적으로 표면 경도는 플라즈마 이온질화 초기에 급격히 증가하다가 공정

Fig. 4 Micro-Vickers hardness of surface for untreated and plasma ion nitrided SCM440 specimens

시간이 지남에 따라 그 상승률이 줄어들며, 공정온도가 너무 높거나 공정시간이 너무 길어지면 질화 층의 깊이는 증가하지만 표면 경도는 오히려 감소한다¹⁵⁾. 이는 공정시간이 지속됨에 따라 석출물 입자의 크기가 더 커지고 거칠어지기 쉽고 석출물 밀도가 더 낮아져 경도가 저하하기 때문이다¹⁶⁾. 특히 ϵ -Fe₂₋₃N상은 γ' -Fe₄N상에 비해 마찰계수가 낮고 높은 경도를 가지며 내식성이 좋지만 상대적으로 연성이 낮은 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 결과적으로 앞선 XRD 분석결과에서 ϵ -Fe₂₋₃N상의 2 θ Intensity 상대적으로 높았던 500°C에서 가장 높은 경도 값을 나타냈으며, γ' -Fe₄N상의 2 θ Intensity 값이 높은 530°C에서는 경도 값이 다소 감소하였다. 반면 580°C에서는 γ' -Fe₄N상이 주상으로 생성되면서 경도 값이 크게 감소하는 경향을 나타냈다.

3.4.2 횡단면 마이크로 경도 분석

Fig. 5는 플라즈마 이온질화 처리 후 시편의 횡단면에 대하여 마이크로-비커스 경도를 계측한 결과이다. 전반적으로 모든 공정온도 조건에서 거칠기 변화에 따른 경도 변화는 큰 차이를 나타내지 않았다. 일반적으로 질화 층 상부에서 높은 경도를 나타내는 부분을 화합물 층으로 간주하며, 이후 경도가 감소되는 구간을 확산 층으로 구분한다. 이에 따라 공정온도 500°C와 530°C에서는 각각 약 240 μ m와 300 μ m부터 급격한 경도 감소가 나타난 반면, 580°C에서는 비교적 전반적으로 완만한 경도 감소를 나타내었다. 그리고 모재에 비해 높은 경도 값을 나타내는 질화 층은 횡단면의 미세조직 관찰(Fig. 3)과 마이크로 경도 계측을 통해 분석할 수 있다. Fig. 6은 Fig. 3에서 횡단면의 미세조직 관찰 시 계측된 질화 층의 깊이를 나타낸 것으로 질화 층의 깊이가 공정온도 500°C는 260~320 μ m, 530°C는 340~420 μ m 그리고 580°C는 770~920 μ m 사이에 형성되었다. 반면, Fig. 5에서 마이크로 경도 분석에 따른 질화 층의 깊이는 공정온도 500°C와 530°C의 경우 600~900 μ m, 580°C는 900~1200 μ m 사이에 형성되어 횡단면의 미세조직 분석 시 계측된 질화 층의 깊이보다 상대적으로 크게 확인되었다. 이는 횡단면의 미세조직 관찰 시 질화 층의 깊이가 깊어질수록 확산된 질소의 양이 감소하여 확산 층과 모재의 경계가 명확하게 구분되지 않기 때문이다. 따라서 질화 층의 깊이는 마이크로 경도 분석에 의해 계측된 값이 더 적합한 것으로 판단된다.

Fig. 5와 6에서 질화 층의 깊이는 전반적으로 공정온도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 앞선 XRD 분석 결과에서 나타난 ϵ -Fe₂₋₃N상과 γ' -

Fig. 5 Micro-Vickers hardness of cross-section for plasma ion nitrided SCM440 specimens; process temperature 500°C (a), 530°C (b), and 580°C (c)

Fig. 6 Nitriding depth of plasma ion nitrided SCM440 specimens

Fe₄N상의 영향으로 볼 수 있다. 즉, 공정온도가 증가할수록 확산 층에서의 경도는 완만하게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 580°C에서는 다른 공정온도 조건에 비해 확산 층 경도가 높고 질화 층의 깊이가 크게 나타나 피로강도가 높을 것으로 판단된다. 이는 ϵ -Fe₂₋₃N 또는 γ' -Fe₄N상이 단상으로 존재하면 연성 및 피로강도가 우수하지만 두 상이 공존하면 내부응력 증가로 취성이 발생하기 쉽기 때문이다^[6].

4. 결 론

기어용 SCM440강 재료에 대하여 다양한 공정온도와 표면 거칠기에 따른 플라즈마 이온질화 처리 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) XRD 분석 결과, 500°C에서는 ϵ -Fe₂₋₃N상의 2 θ Intensity 값이 비교적 높게 나타났으며, 530°C에서는 γ' -Fe₄N상의 값이 높게 나타났다. 반면, 580°C에서는 γ' -Fe₄N 상이 주로 관찰되어 공정온도에 따른 상 변화가 확인되었다.

2) 표면의 마이크로-비커스 경도 분석 결과, 공정온도가 높을수록 ϵ -Fe₂₋₃N상과 γ' -Fe₄N상의 변화에 기인하여 표면 경도 값이 감소하는 경향을 나타냈다.

3) 질화 층 깊이는 횡단면의 마이크로 경도 계측을 통해 분석한 결과, 공정온도 500°C와 530°C는 600~900 μ m, 580°C는 900~1200 μ m 사이에 형성되었다.

4) SCM440강의 플라즈마 이온질화 처리 시 질화 층의 깊이, 상 변화 및 경도 값에 대하여 표면 거칠기에 비해 공정온도가 크게 영향을 미치는 것으로 확인되었으며, 공정온도가 증가함에 따라 γ' -Fe₄N상의 단상으로 전환되고 질화 층 깊이는 증가되었기 때문에 공정온도 580°C가 기어용 재료에 가장 적합한 공정조건으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 중소벤처기업부의 “위기지역 중소기업 Scale-up R&D 지원사업”의 지원을 받아 수행되었음.

ORCID: Sang-Ok Chong: <http://orcid.org/0000-0001-7325-9628>

ORCID: Il-Cho Park: <http://orcid.org/0000-0002-2738-4476>

ORCID: Cheon Ho Lee: <https://orcid.org/0000-0002-3404-1631>

ORCID: Seong-Jong Kim: <http://orcid.org/0000-0002-6356-3818>

References

1. V. Zinchenko and V. Syropyatov, New Possibilities of Gas Nitriding as a Method for Anticorrosion Treatment of Machine Parts, *Met. Sci. Heat Treat.* 40(7) (1998)

- 261-265.
<https://doi.org/10.1007/BF02474888>
2. H. Du, M. Somers and J. Agren, Microstructural and Compositional Evolution of Compound Layers during Gaseous Nitrocarburizing, *Metall. Mater. Trans. A*. 31(1) (2000) 195-211.
<https://doi.org/10.1007/s11661-000-0065-7>
 3. T. Bell and Y. Sun, Load Bearing Capacity of Plasma Nitrided Steel under Rolling-Sliding Contact, *Surf. Eng.* 6(2) (1990) 133-139.
<https://doi.org/10.1179/sur.1990.6.2.133>
 4. L. Frenzhao, S. A. Plumb and H. C. Chold, Proceeding of the 5th International Congress on Heat Treatment of Materials, Hungary (1986).
 5. H. Michel, T. Czerwicz, M. Gantois, D. Ablitzer and A. Ricard, Progress in the Analysis of the Mechanisms of Ion Nitriding, *Surf. Coat. Technol.* 72(1-2) (1995) 103-111.
[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)02339-5](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)02339-5)
 6. J. Davis, Gear Materials, Properties and Manufacture, Materials Park, Ohio: ASM International (2005).
 7. L. Pranevicius, C. Templier, J. P. Riviere, P. Me'heust, L. L. Pranevicius and G. Abrasonis, On the Mechanism of Ion Nitriding of an Austenitic Stainless Steel, *Surf. Coat. Technol.* 135(2-3) (2001) 250-257.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00988-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00988-9)
 8. E. Rolinski, A. Konieczny and G. Sharp, Influence of Nitriding Mechanisms on Surface Roughness of Plasma and Gas Nitrided/Nitrocarburized Gray Cast Iron, *Heat Treat. Prog.* (2007) 39-46.
 9. I. T. Lawall, J. L. Muzart, I. Kuhn-Arroyo and A. R. De Souza, Macroscopic Characteristics of Plasma-Nitrided AISI 4340 Steel, *J. Mater. Sci.* 28(18) (1993) 5036-5039.
<https://doi.org/10.1007/BF00361174>
 10. D. M. Manos and D. L. Flamm, Plasma Etching: an Introduction, (Retroactive Coverage), Academic Press, Inc. (USA) (1989) 476.
 11. S. W. Kurny, M. Mallya and M. Mohan Rao, A Study on the Nature of the Compound Layer Formed during the Ion Nitriding of En40B Steel, *Mater. Sci. Eng.* 78(1) (1986) 95-100.
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(86\)90083-2](https://doi.org/10.1016/0025-5416(86)90083-2)
 12. E. Rollinski and G. Sharp, The Effect of Sputtering on Kinetics of Compound Zone Formation in the Plasma Nitriding of 3% Cr-Mo-V Steel, *J. Mater. Eng. Perform.* 10(4) (2001) 444-448.
<https://doi.org/10.1361/105994901770344863>
 13. E. Metin and O. T. Inal, Formation and Growth of Iron Nitrides during Ion-Nitriding, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2783-2788.
<https://doi.org/10.1007/BF01086471>
 14. Aerospace Materials Specification 2759-10A, Automated Gaseous Nitriding Controlled by Nitriding Potential, (2006).
 15. K. Schwerdtfeger, P. Grieveson and E. T. Turkdogan, Growth Rate of Fe₄N on Alpha in NH₃-H₂ Gas Mixtures-Self-Diffusivity of Nitrogen, *Trans. Metall. Soc. AIME*. 245(11) (1969) 2461-2466.
 16. P. Corengia, G. Ybarra, C. Monia, A. Cabo and E. Broitman, Microstructural and Topographical Studies of DC-Pulsed Plasma Nitrided AISI 4140 Low-Alloy Steel, *Surf. coat. Technol.* 200(7) (2005) 2391-2397.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.060>
 17. Z. Kolozsvary, Influence of Oxygen in Plasma Nitriding, *Int. Heat Treat. Surf. Eng.* 3(4) (2009) 153-158.
<https://doi.org/10.1179/174951409X12542264514329>