

금속재료의 플라즈마질화 및 플라즈마질탄화

김영섭 · 박정렬

Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburizing of Metals and Alloys

Y. S. Kim and J. R. Park



김영섭/포항산업과학연구
구원 설비·용접연구팀
/1953년생/용접야금 및
표면개질



박정렬/포항제철 기술연
구소/1952년생/철강재
료 표면처리

1. 서 론

플라즈마질화(Plasma nitriding:PN) 또는 플라즈마질탄화(Plasma nitrocarburizing:PNC)는 기계설비 또는 공구로 사용되는 재료의 표면특성-내마모성, 내식성, 내피로특성-을 향상시키는 플라즈마화산법의 한가지이다. 플라즈마화산법은 재료의 표면에 질소 뿐만 아니라 탄소, 보론과 같은 원소를 플라즈마분위기에서 확산에 의하여 침투시키는 표면경화방법으로, 고체, 액체 또는 기체의 분위기에서 실시하는 통상적인 표면경화법의 기술적인 문제 또는 경제적인 문제를 해결할 수가 있다. 플라즈마화산의 과정에서 이온충격으로 재료표면의 산화물등을 제거하여 청정하게 하므로써 표면을 활성화시켜 합금원소의 흡착이 잘 일어나도록 도와주며, 재료를 가열하는 역할도 한다. 따라서 플라즈마는 재료의 표면으로 흡수되는 활성화된 원소를 발생시키는 원천으로 작용한다¹⁾. 이와같은 플라즈마의 장점을 이용한 플라즈마질화 및 플라즈마질탄화의 최근 기술동향에 대하여 고찰하도록 하겠다.

2. 플라즈마질화

플라즈마질화는 지금까지 많이 사용되던 가스질화와 염욕질화법을 대체하여 그 적용이 증가하고 있다.

Table 1과 2에 여러 가지 질화법에 대해서 기술적인 것과 환경생태학적인 것을 비교하여 보여주고 있다²⁾. 염욕질화의 경우 환경오염으로 그 수가 줄어들겠지만, 플라즈마를 이용한 질화기술은 향후 증가할 전망이다. 질화처리에 의한 소재의 변형은 플라즈마질화처리가 기존의 질화처리에 비하여 훨씬 적으므로 큰 장점으로 작용한다. 그리고 질화층의 접착력은 코팅법과는 달리 재료의 표면에 화합물을 형성하므로 문제가 되지 않는다.

Table 1. Technological and ecological comparison of different nitriding technologies for tribological applications

	Pollution	Distortion temperature	Adhesion
Nitriding			
Salt bath	-	-	++
Gas	+	-	++
Plasma	++	+	++
Ion implantation,	++	++	++

한편 Table 2의 경제적인 면을 고려하지 않을 수 없다. 여기에서는 플라즈마질화기술을 100으로 기준하여 상호 비교하고 있는데, 고정비용은 주로 초기의 투자비용이며, 변동비용은 재료, 가스, 에너지 등 질화처리에 필요한 물자비용과 노동비용을 포함한 것이다. 수익성은 질화처리에 의한 최종부품의 수명향상

을 의미한다. 플라즈마질화를 기존의 기술과 비교할 때 많은 차이점이 있다. 우선 초기 투자비용이 약간 높지만, 실제 처리하는데 소요되는 변동비용은 상대적으로 적게 드는 것을 알 수 있다. 따라서 최종제품에 대한 수익성은 이 두가지 비용과 함께 고려하여야 한다.

Table 2. Economic comparison of different nitriding technologies for tribological applications

	Fixed costs	Variable costs	Profitability
<i>Nitriding</i>			
Salt bath	30	200	100
Gas	80	120	100
Plasma	100	100	100
Ion implantation	500	100	100

플라즈마질화는 전자기장이 형성되므로, 소재의 표면이 복잡한 형상을 하고 있어도 플라즈마가 표면에 균일하게 분포하여 질화층의 형성이 매우 균일하고 일정하게 된다. 따라서 화합물층의 두께와 조성을 균일하게 제어할 수 있다. 한편 연성의 미세조직으로 기계적특성이 향상되고, 피로특성과 마모특성 역시 향상된다. 그러므로 플라즈마질화처리한 부품에 대해서는 사용수명의 연장을 많이 관찰할 수 있다.

기술적으로 플라즈마질화는 400~580℃와 같이 상당히 넓은 온도범위에서 처리가 가능하다. 한편 온도의 분포가 균일하고 온도를 효과적으로 제어할 수 있기 때문에, 뒤틀림과 같은 변형을 최소화할 수 있다. 더욱이 재료의 열화문제가 적으므로 일반적인 방법으로는 질화가 어려운 스테인리스강이나 공구강의 질화가 가능하다.

플라즈마질화에서는 이온충격의 작용으로 재료를 가열하는 동안에도 질화의 효과가 나타난다. 이것은 얇은 표면경화층이 필요한 경우에는 처리시간이 매우 짧아질 수 있다는 것을 의미한다. 한편 질화에 필요한 진공도가 낮으므로, 가스의 소모가 적고 열의 손실도 최소화할 수 있다. 더욱이 최종 표면마무리를 위한 연마와 같은 공정을 생략할 수 있으므로 경비의 절감도 가능하다. 따라서 경제적으로 매우 큰 장점이 있다.

플라즈마질화에서는 환경을 오염시키는 폐기물이 없으므로 환경친화적인 방법이라고 할 수 있다.

2.1 글로우방전(Glow discharge)

플라즈마질화는 글로우방전상태에서 실시하므로 글로우방전질화 또는 이온질화라고도 한다. 질화처리에 직류 글로우방전을 이용하게된 것은 1920년대에 처음 있었다. 현재까지도 플라즈마질화를 비롯한 플라즈마확산법에 저압의 직류 글로우방전이 적용되고 있다³⁾. 방전을 위해 음극의 역할을 하는 재료와 양극의 진공로체 사이에 일반적으로 300~1000V의 전압이 걸리게 된다. 글로우 방전에서는 플라즈마상태가 비평형으로 입자의 밀도는 $10^{16} \sim 10^{20}/m^3$ 정도 되며, 2차 전자의 방출로 전자가 음극의 표면에서 떨어져 나가고, 양극쪽으로 이동하게 된다. 이때 전자들은 기체 원자와 분자들과 충돌하여 이온으로 변환된다. 이온들은 +이기 때문에 자기장을 거쳐 음극으로 가속 충돌하여 더 많은 2차 전자를 방출시키게 된다. 방전으로 재료의 표면은 글로우 심(glow seam)으로 덮히게 되는데, 이것으로 형상이 복잡한 3차원의 재료가 균일하게 처리될 수 있다. 한편 전류밀도가 높기 때문에, 글로우가 아크로 변환되어 재료의 표면이 부분적으로 용해되어 손상되는 것을 방지하기 위해서는 주의하여야 한다. 오랫동안 이러한 현상 때문에 플라즈마질화는 매우 제한적으로 이용되어 왔다. 그러나 근래에 와서 마이크로 제어시스템과 전자장치의 개발에 따라 플라즈마질화장치에 펄스형태의 전압을 공급할 수 있는 기능이 있어서 아크의 발생을 억제할 수가 있게 되었다. 펄스의 주기를 변화시킴으로써 플라즈마 분위기에 있는 활성화된 원소의 밀도를 조절할 수 있게 되었다⁴⁻⁶⁾. 따라서 이온화된 원소들이 재결합하거나, 활성화된 원소가 더 낮은 에너지 상태로 변환할 수 있다⁷⁾.

2.2 플라즈마질화기구

플라즈마질화는 대부분 진공로 내부의 압력이 50~500Pa인 질소/수소 혼합가스 분위기에서 실시한다. 글로우방전 상태에서 질소혼합가스가 이온화되며, 질소이온은 전자기장을 통과하면서 가속하여 음극인 재료의 표면에 충돌하게 된다. 이와같이 이온이 충돌하여 재료의 표면에 존재하는 산화물과 오염물질과 같이 확산에 방해가 되는 물질이 소거되는 청결작용이 일어난다. 그리고 이러한 이온들의 충돌이 점차 모여 그 운동에너지에 의하여 재료가 가열된다. 철강재료의 경우 질소의 확산으로 FeN이 형성되지만, FeN은 열역

학적으로 불안정한 상태이므로 점차 ϵ -Fe₂₋₃N과 γ' -Fe₄N으로 변태하여 질소화합물층을 이루게 된다. 플라즈마질화의 처리온도, 처리시간, 가스 조성 및 압력을 적절히 조절하면, 아래와 같이 3가지의 표면조직을 얻을 수 있다⁸⁾:

- (1) ϵ -Fe₂₋₃N과 γ' -Fe₄N의 복합화합물층과 확산층
- (2) ϵ -Fe₂₋₃N 또는 γ' -Fe₄N의 단일화합물층과 확산층
- (3) 화합물층이 없는 확산층

질소가 기저조직내의 확산속도보다 빠르게 재료의 표면에 도달할 때 화합물층이 형성되기 시작한다. 이때 표면에서의 질소농도는 가스의 조성과 압력에 따라 변화하게 된다. 기본적으로 질화물의 균질한 미세구조와 균일한 두께에 의하여 바람직한 질소화합물층을 얻을 수 있다.

일반적으로 기계적성질은 화합물층이 단상의 질화물로 구성되어 있을 때 가장 우수하다. 만일 ϵ -Fe₂₋₃N과 γ' -Fe₄N의 복합질화물로 화합물층이 구성되면, 두가지의 결정구조 사이에 높은 응력이 작용하므로 매우 낮은 응력으로도 균열을 일으킬 수 있다. γ' -Fe₄N은 매우 치밀하며 내마모성이 있지만, 그 균질성의 범위가 좁기 때문에 성장두께는 한정되어 있다. ϵ -Fe₂₋₃N은 주철의 내마모성과 내식성을 개선시키는 것으로 알려져 있다. 탄소가 ϵ -Fe₂₋₃N을 안정화시키므로 합금강에 있어서는 1% 미만의 탄소와 함께 있으면 쉽게 형성된다.

2.3 플라즈마질화의 적용

플라즈마질화처리는 주철과 저탄소강부터 스테인리스강까지 전범위의 철강재료에 적용이 가능하다. 일반적인 질화법에 대하여 플라즈마질화는 질화층의 성장과 조직을 정확하게 제어할 수 있다. 예를 들면, γ' -Fe₄N 화합물층의 두께는 처리온도, 시간, 가스조성으로 제어할 수가 있는데, 3%Cr-Mo강을 2.5%질소-97.5%수소 분위기에서 480℃로 50시간까지 처리하여도 다른 화합물의 형성은 발견할 수가 없다. 합금강의 경우에는 질소의 조성이 15% 이상이면 γ' -Fe₄N의 층이 매우 얇으며, 다른 화합물은 나타나지 않는다. 대부분의 플라즈마질화에서 질화층은 얇은 γ' -Fe₄N 층과 함께 0.15~0.25mm의 확산층으로 구성되어 있다. 여기에서 화합물층은 내마모와 내식성을 향상시키는 반면에, 확산층은 피로특성 특히, 굽힘피로와 비틀림피로에 대한 특성을 향상시킨다. 냉간가공용 공구들은 종종 높은 응력과 충격하중을 받으므로 질소화합물층을 받쳐주기 위해서는 내부의 재료경도가 HRC 62

이상 되어야 한다. 이와같은 재료의 내부경도를 유지하기 위해서는 tempering 온도보다 30~50℃ 낮은 온도에서 질화처리하여야 한다. 한편 플라즈마질화는 350℃의 낮은 온도에서도 가능하며, 최고의 표면경도는 450~480℃의 처리온도 범위에서 얻어지는 경우가 많다⁸⁾.

철, 탄소강, 저합금강에 있어서 질화처리하여 형성된 화합물층 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₂₋₃N의 상대적인 양은 질소/수소 혼합가스중 질소의 양과 처리온도에 따라서 변하게 된다. 화합물층의 성장속도와 화합물층과 확산층을 포함한 질화층의 조직은 소재의 탄소량과 혼합가스의 탄소량에 따라서도 변하게 된다. 일반적으로 철과 탄소강의 확산층에는 매우 작고 침상의 석출물인 γ' -Fe₄N과 함께 α'' -Fe₁₆N₂의 미세한 분산상이 존재한다. 저합금강에서는 Cr질화물과 Cr질탄화물이 석출하게 된다.

오스테나이트계 스테인리스강은 질화처리로 표면의 경도가 상승하여 내마모성이 높아지지만 내식성이 상당히 저하하게 된다. 그러나 400℃에서 질화처리를 하게되면 표면의 경도도 상승하며, 점부식에 대한 저항성도 향상되는 것을 보여주었다^{1,9,10)}. 저합금강이나 탄소강에 비하여 고합금강이나 스테인리스강은 질화층이 상대적으로 얇은 특성이 있으며, 이 질화층에는 질소가 과포화된 화합물(S상)이 존재하고 있다. Fig. 1은 304L 스테인리스강을 400℃, 450℃, 그리고 500℃에서 플라즈마질화처리후 XRD 분석한 결과를 보여주고 있다. 그림에 따르면 질화층은 회절각 39.95°와 40.65° 사이에 S₁상, 45.79°와 46.60° 사이의 S₂상과 같이 두 개의 S상이 나타나고 있다. 이 S상은 Fe, Cr, Ni이 존재할 경우에만 형성되는 것으로 알려져 있으나, 아직까지 정확한 조성은 밝혀져 있지 않다¹⁰⁾. 매우 흥미로운 사실은 스테인리스강의 표면에 질소이온주입(Ion Implantation)으로도 이와 비슷한

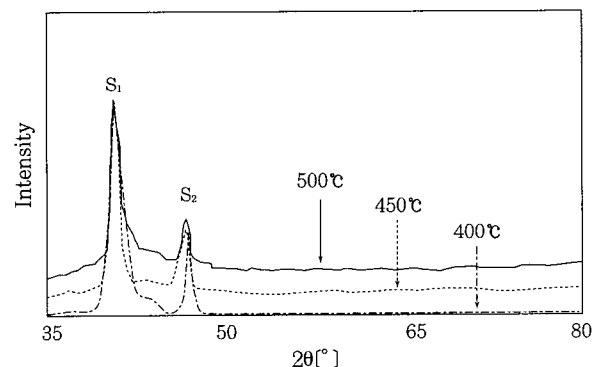


Fig. 1 XRD patterns obtained from the plasma nitrided 304L at different treatment temperatures.

상을 얻을 수 있다는 것이다¹¹⁾.

플라즈마질화는 비철재료에도 적용이 가능하다. Ti 합금은 우수한 내식성과 생체에 대한 적합성 때문에 화학설비 또는 생체재료에 많이 적용되고 있는데, 문제는 내마모성이 낮다는 것이다. 질소와 알곤의 혼합 가스로 750~900℃의 범위에서 플라즈마질화를 실시하면 표면의 경도가 상당히 증가하는 것을 볼 수가 있으며, 내식성을 상실하지 않고 내마모성이 개선된다¹²⁾. Ti-6Al-4V를 800℃에서 14시간동안 질화처리하면 표면에 4개의 층이 형성된다. 제일 바깥쪽에는 매우 얇은 FCC의 δ-TiN층(0.3~0.5μm)이 있고, 바로 아래에는 tetragonal의 ε-Ti₂N층(1.7~2.0μm)이 형성된다. 한편 얇은 Ti₂AlN층은 화합물층과 질소안정화 α-Ti인 확산층 사이에 경계를 이루고 있다. 화합물층은 처리온도, 전압, 그리고 가스압력이 증가하면 두께가 두꺼워진다. 한편 소재의 경도가 질소안정화된 α-Ti가 존재하는 100μm 깊이까지 높은 수준을 유지한다. 이 경우 경도분포는 처리온도, 전압, 가스압력에 대하여 큰 영향을 받지 않지만, 전류의 펄스주기에 영향을 받는 것으로 나타났다. 일반적으로 Ti합금에 대한 플라즈마질화는 플라즈마 CVD에 의한 TiN코팅을 위한 복합공정의 한 과정으로서 많이 연구되고 있다.

Co계 합금인 Stellite에 대한 플라즈마질화를 시도한 바도 있다^{13,14)}. 기본적으로 Stellite에는 약 3%의 Fe가 있으므로 경화에 필요한 질화물의 형성에는 도움이 되지 않으나, Cr이 다량 함유되어 있으므로 질화물을 형성하여 1300HK까지 표면경도가 상승하였다. Fig. 2에서 플라즈마질화한 Stellite의 화합물층을 관찰할 수 있다.

자동차의 부품에 적용되는 Al과 Al 합금에 대한 플라즈마질화연구도 많이 추진되고 있다^{15,16)}. AlN의 낮은 자유에너지 때문에 질화물의 형성이 기대되지만,



Fig 2 SEM micrograph showing compound layer(CL) by plasma nitriding of Stellite.

표면의 고밀도 산화물(Al₂O₃) 때문에 그렇게 성공적이지는 못하다. 사전에 이 산화물층을 제거할 수만 있으면, 질화하는 동안에는 형성되지 않으므로 질화물이 쉽게 형성되어 내마모성과 내식성의 개선이 가능하다¹⁷⁾. 실제로 일반적인 질화처리를 위한 진공도보다 낮은 10⁻³~10⁻⁴Pa의 고진공에서 특별히 낮은 산소분압을 유지하도록 확산진공펌프를 장착한 플라즈마질화 장치를 사용하여 Al을 질화처리할 수가 있었다¹⁸⁾.

이렇게 낮은 분압의 산소라 하더라도 Al의 표면에 흡착되어 격자사이로 확산할 수 있다. 그 결과 질화처리후 표면에 극히 미량의 산소가 존재하는 것을 발견할 수가 있다. 질화하는 동안 산소와 질소는 경쟁적으로 흡착과 확산을 일으키기 때문에, 산소의 분압이 낮지 않으면 Al표면의 산화가 질화에 앞서 우선적으로 일어날 수가 있다.

3. 플라즈마질탄화

질소/수소의 혼합가스에 소량의 탄화수소(CH₄ 또는 C₃H₈)를 첨가하면 화합물층의 성장과 조직에 큰 영향을 미치게 된다. 탄소강의 경우 혼합가스에 탄소가 미량 포함되어 있어도, 플라즈마로부터 탄소의 확산이 상당한 수준으로 일어나기 때문에, γ'-Fe₄N의 형성이 억제되고 ε-Fe₂₋₃N의 형성이 촉진되는 경향이 있다(Table 3)¹⁹⁾.

Table 3. Results of XRD analyses of nitrocarburized compound layers produced in gases of various C contents

C content of treatment gas, at.%	Phases present in compound layer*			
	Iron	AISI 1035	AISI 4135	Cast iron
0.00	γ'	γ', (ε)	γ'	γ', (ε)
0.25	γ', ε	-	-	γ', (ε)
0.50	γ', ε	-	-	Fe ₃ C
1.00	γ', ε	(γ'), ε	(γ'), ε	-
2.00	ε, Fe ₃ C	ε, (Fe ₃ C)	ε, Fe ₃ C	-
4.00	ε, Fe ₃ C	(ε), Fe ₃ C	(ε), Fe ₃ C	-
20.00	Fe ₃ C	Fe ₃ C	Fe ₃ C	-

*Parentheses indicate trace amounts of phase.

플라즈마질탄화를 위한 혼합가스중 최적의 탄소량은 재료의 탄소량과 합금원소에 따라 약간 변화가 있다. 합금강과 주철의 플라즈마질탄화처리에 있어서 화합물층에 탄소가 집적되는 것은 처리가스중 탄소가 ~1 at.% 정도로 가능하며, 일반탄소강의 경우에는 이리

한 현상이 처리가스중 탄소가 1 at.% 이상일 때만 가능하다. 이와같은 탄소의 집적은 화합물층에 Fe₃C가 형성되기 때문이다(특히 확산층 가까이 형성된다.). 이것은 질소와 탄소의 변화량이 큰 분포를 갖는 매우 불균일한 층이 형성될 수 있다는 것을 의미한다. 탄소강에 있어서 화합물층의 탄소함량은 확산층의 경계부위에서 최대 3.5%까지 도달한다¹⁹⁾.

만약 혼합가스중 탄소가 3 at.% 이상일 때는, 확산층을 향한 질소의 흡수가 완전히 억제되고 순수한 Fe₃C가 형성된다. 이러한 현상은 혼합가스중 질소가 70~75 at.% 포함되어 있을 때 특히 두드러진다. 이와같이 탄소가 우선적으로 흡수되는 것은 질소분자에 비하여 탄소분자(CH₄, CH₃, CH₂, CH)의 이온화전위가 낮아서 질소원자보다 탄소원자의 여기전위와 이온화전위가 낮기 때문이다. 일반적으로 탄소의 매개체로 메탄가스(CH₄)를 사용하는데, 이 메탄가스는 아주 쉽게 이온화되어 해리된다. 따라서 음극에 도달하여 반응하게 될 여기된 탄화수소분자와 탄소원자의 비율이 여기된 질소원자와 분자 보다 훨씬 높아진다²⁰⁾.

화합물층에 탄소가 흡수되면 미세조직에 큰 영향을 미칠 뿐만 아니라 그 층의 성장에도 영향을 미친다. 이러한 화합물층의 성장에 대한 영향은 일반 저탄소강에 있어서 더욱 크다. Figure 3은 처리가스와 재료에 포함되어 있는 탄소의 양에 따라 변화하는 화합물층의 두께를 잘 나타내고 있다. 플라즈마질화처리 하였을 때, 화합물층은 주로 γ'-Fe₄N으로 구성되어 있고 그 두께는 10~12μm 정도된다. 그러나 처리가스에 탄소를 첨가하여 플라즈마질탄화처리를 실시하면, ε-Fe₂-₃N의 비율이 높아지고 그 층의 성장에도 영향을 미치게 된다. 처리가스에 탄소가 1 at.% 첨가되면, 화합물층은 ε-Fe₂-₃N으로 구성되며, 그 두께는 플라즈마질화

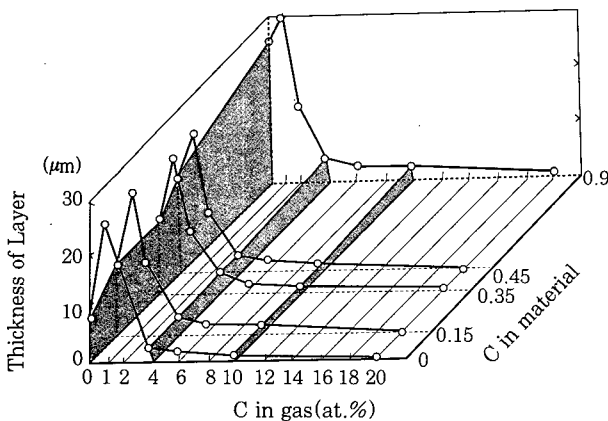


Fig. 3 Change in layer thickness after plasma nitrocarburizing with increasing C in treatment gas and with increasing C in material.

에 비하여 두배 가까이되어 최대가 된다. 처리가스중 탄소의 함량이 더욱 증가하면 세멘타이트가 형성되어 확산의 장벽역할을 하므로 그 두께가 감소하게 된다¹⁹⁾.

비철합금에 있어서도 플라즈마질탄화에 의한 영향이 보고된 바가 있다^{12,14,21)}. Co계 초합금인 Stellite의 경우 플라즈마질탄화에 의한 표면의 최고경도가 1200HK로, 같은 조건에서 실시한 플라즈마질화에 의한 경도와 같은 수준을 보여주었다. 그러나 질화처리의 경우에는 화합물층(~8μm) 아래에 확산층이 없어 경도가 급격히 감소하는 분포를 보였으나, 질탄화처리한 경우에는 탄소의 확산층이 존재하여 표면경도층의 두께가 30μm 정도로 완만한 경도분포를 나타내었다. 따라서 마모시험 결과 플라즈마질탄화의 경우 내마모성이 향상되는 것을 관찰할 수가 있다(Fig. 4)¹⁴⁾.

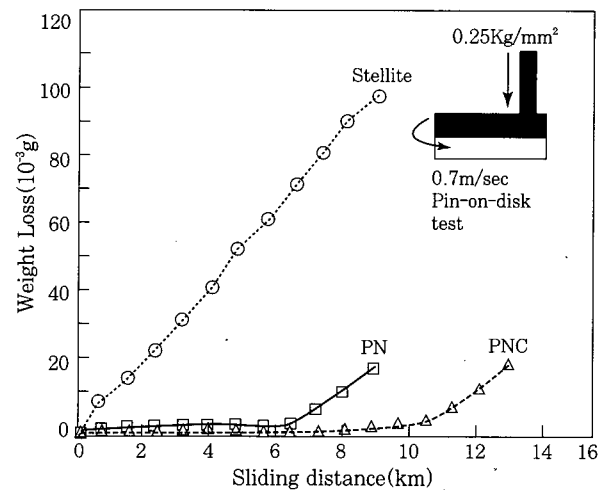


Fig. 4 Wear characteristics of plasma nitrided and plasma nitrocarburized Stellite in pin-on-disk test.

Cr도금층에 있어서 플라즈마질탄화에 의한 표면경도는 처리온도 900℃에서 2400HK까지 증가하여 연질 Cr도금층의 초경도화를 달성할 수 있었다(Fig. 5). 한편 900℃로 단순 열처리한 도금층과 내식성을 비교하였을 때 플라즈마질탄화처리한 도금층의 부식 전류밀도가 훨씬 낮아지는 것을 발견하였다. 따라서 연질Cr도금층도 내마모성 및 내식성이 필요한 곳에 적용이 가능할 것으로 기대된다. 이와같은 경도의 상승은 Cr질화물(CrN, Cr₂N)과 탄화물(Cr₃C₂, Cr₂C)의 생성에 의한 것으로 나타났다^{12,21)}.

4. 결 론

플라즈마질화 또는 질탄화기술은 점진적으로 발전하고 있는 유망한 표면경화기술이다. 플라즈마는 열화학

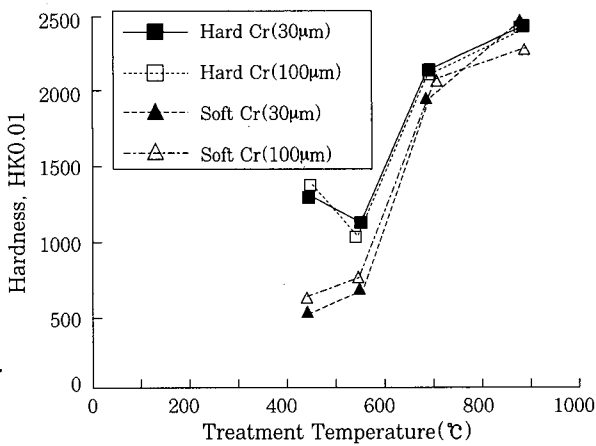


Fig. 5 Chang in maximum hardness of different Cr-plates with increasing treatment temperature for plasma nitrocarburizing.

적인 확산과 증착공정을 증대시키는 중요한 역할을 한다. 따라서 처리후의 부산물이나 오염물질의 배출이 없으므로 환경오염이 심한 가스질화와 염욕질화를 대체할 수 있고, 자동차부품을 비롯하여 산업적으로 그 적용대상이 확대되고 있다. 경제적으로는 기존의 표면 경화 열처리에 비하여 초기 투자비용을 절감할 수 있는 설비가 가능하다면, 생산비용의 절감효과는 더욱 크게 나타날 것이다. 한편 근래에는 플라즈마 CVD에 의한 코팅과 함께 복합공정에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이와같은 플라즈마질화 또는 질탄화기술이 지속적으로 확대 발전하기 위해서는 공정변수에 있어서 많은 제약이 없이 다양한 소재에 적용하기 위한 노력이 있어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer, and A. Ricard, Surf. Coat. Technology, V.72(1995), p.103.
2. R. Grün, Surf. Coat. Technology, V.60(1993), p.613.
3. M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing(John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1994).
4. S. Strämke and S. Dressler, Industrial Heating, Sept.(1985), p.18.
5. U. Huchel and S. Dressler, in Proc. of Inter. Heat Treating Conf.:Equipment and Processes,

- Schaumberg, Ill, USA(1994), p.143.
6. S. Strämke, U. Huchel, and J. Crummenauer, in Surf. Treat.:Computer Methods and Experimental Measurements, Oxford, UK(1997), p.391.
7. J. Bougdira, G. Henrion, M. Fabry, M. Remy, and J.R. Cussenot, Mater. Sci. Eng., V.A139(1991), p.15.
8. N.L. Loh, Surface Engineering:Process and Applications, Technomic Pub. Co., Inc, PA, USA(1995), p.157.
9. K. Ichii, K. Fujimura, and T. Takase, Technol. Rep. Kansai Univ., V.27(1986), p.135.
10. E. Menthe, K-T. Rie, J.W. Shultze, and S. Simson, Surf. Coat. Technology, V.74-75(1995), p.412.
11. G.A. Collins, R. Hutchings, K.T. Short, J. Tendys, X. Li, and M. Samandi, Surf. Coat. Technology, V.74-75(1995), p.417.
12. K-T. Rie and E. Broszeit, Surf. Coat. Technology, V.76-77(1995), p.425.
13. P.H. Nowill, in Proc. ASM 2nd Int. Conf. on Ion Nitriding and Ion Carburizing, Cincinnati, OH, USA(1989), p.175.
14. Y.S. Kim, J.R. Park, E. Menthe, and K.-T. Rie, Surf. Coat. Technology, V.74-75(1995), P.425.
15. H-Y. Chen, H-R. Stock, and P. Mayr, Surf. Coat. Technology, V.64(1994), p.139.
16. K-T. Rie and F. Schnatbaum, Metall., V.44(1990), p.732.
17. T. Arai, H. Fujita, and H. Tachikawa, in Proc. Int. Conf. on Ion Nitriding, Cleveland, September 1986(ASM International, Metals Park, OH, 1987), p.37.
18. H.-Y. Chen, H.-R. Stock, and P. Mayr, J. De Physique IV, V.3, Nov.(1993), p.971
19. T. Lampe, S. Eisenberg, and G. Laudien, Surf. Engineering, V.9, No.1(1993), p.69.
20. T. Lampe, Grun-und Werkstoffe Nr.93, VDI, Reihe 5(1985), VDI, Düsseldorf, Germany.
21. J.R. Park and Y.S. Kim, in Proc. of 9th Conf. on Materials and Materials Properties, Seoul, KIM(1996), p.259.