



# 最近の窒化処理法

滝 島 延 雄\*

## Current Development of Nitriding

Nobuo TAKISHIMA

### 1. ま え が き

鋼に窒化作用が認められたのは古く、すでに 20 世紀の初期アンモニアガス気流中で鉄線に電流を通じて赤熱したところ、窒化が行われたという報告がある<sup>1)</sup>。

このガス窒化法が工業的に採用されはじめたのは、1923 年ドイツの Krupp 社の A. FRY<sup>2)</sup>が炭素鋼、合金鋼の窒化について、広範な研究を発表してからである。窒化による鋼の硬化は、浸炭硬化と異なり焼入れ硬化ではなく、窒素と親和力の強い合金元素の窒化物による歪み硬化のため、変形も少なく、耐摩耗性、耐疲れ性、耐食性にすぐれ、また焼もどし抵抗性も大きい。欠点としては処理温度が低いため、希望する硬化層を得るのに長時間処理を必要とし、処理鋼材としては窒素と親和力の強い Al, Cr, Ti, V 等を合金した特殊鋼を使用しなければならないことである。

これに反し、比較的短時間処理によつて N を鋼中に侵入させ、合金元素と化合物を作るのではなく、 $\alpha$ -鉄中に N を飽和させることを目的とした塩浴ならびにガス軟窒化法が開発され、実用化されるとともに、イオン衝撃窒化法や、窒化と他の熱処理法を組み合わせた複合熱処理法が開発実用化されはじめている。これらの窒化法については、既に解説も出されているが<sup>3)4)</sup> 本稿においては比較的新しい文献を紹介しながら、鋼の窒化処理について解説したい。

### 2. ガ ス 窒 化

アンモニアガス ( $\text{NH}_3$ ) の窒化反応は次式のとおりで、
$$2\text{NH}_3 = 2(\text{N}) + 3\text{H}_2$$

式中 (N) は鉄表面に接触して生じた原子状の窒素で、鋼中に侵入して、鋼中の合金元素として添加されている元素と反応して安定な窒化物を生成する。これら合金元素の硬化機構については種々の説が出されている<sup>5)~8)</sup> が安定な窒化物が  $\alpha$ -Fe 格子に大きな歪みを与えるためであり、X線解析によれば窒化後の解析図形では、反射角の小さいところのスペクトル線は鮮鋭であるが、反射角の大きいところのものは散乱し、格子が歪んでいること

を裏付けている。

これら硬化にあずかる合金元素としては Al, Cr, Ti, V, Mn, Si, Mo 等であるが、これら元素の炭化物、窒化物との関係を熱力学的に解析し、合金元素の種類によつて、3つのグループに分けられる。すなわち Ti, Hf, Zr 等は炭化物中で飽和して窒化物が形成され  $\text{MC} \rightarrow \text{MN}$  の移行が起こり、Mo, W では固溶体中で濃縮反応だけで窒化物が形成され、Cr, V では両方の複合反応が起こつて硬化する<sup>9)</sup>。

現在各国で使用されている窒化鋼は約 100 種を越え、いずれもこれらの元素が 1 種または 2 種以上が合金化されており、わが国では Nitralloy に属する鋼種 1 種類のみである。

$\text{NH}_3$  ガスの分解反応に関し、鉄薄膜の電気抵抗を用いて反応の律促過程を決定した報告がある。すなわち窒化の結果できる  $\gamma'$ -窒化物と  $\alpha$ -Fe の電気抵抗値は  $\gamma'$  窒化物が高いことを利用して、反応速度定数を求め、 $\alpha$ -Fe 表面での窒化の律促過程は、低水素分圧下では、 $\text{NH}_3(\text{ad}) \rightarrow \text{NH}_2(\text{ad}) + \text{H}(\text{ad})$  ( $\text{ad}$  は面に吸着を意味する) 高水素分圧下では  $\text{NH}_2(\text{ad}) \rightarrow \text{NH}(\text{ad}) + \text{H}$  の反応であるとの報告である<sup>10)</sup>。

しかしこの反応も  $\text{NH}_3$  ガスのみを加熱するか、または石英ガラスと共に加熱した場合は遅く、鋼を反応管中に挿入すると鋼が触媒的に作用して促進される。実際操業においてはレトルトやトレイなどが存在するので、E. LEHERER らが石英ガラスの容器を使つて求めた相平衡図と、実際のレトルト中のガス窒化とは異なるので、再現性のある結果を得るためには、炉内耐熱鋼との反応の影響を除く必要がある<sup>11)</sup>。

#### 2.1 ガス窒化鋼の組織

窒化層の硬さは極めて高いが、最表面に白色の化合物層が生成すると、この化合物層は脆弱である。近年窒化に伴う生成相の変化に関する研究が多く見られ、炉中で X線により相変化を直接測定するところもなされているが<sup>12)</sup> 化合物層と C の関係や、窒化層直下の炭化物の形成等、窒化処理過程における C の挙動に関するものがある。

昭和 58 年 11 月 17 日受付 (Received Nov. 17, 1983) (依頼解説)

\* 神奈川県工業技術研修センター 工博 (Industrial Technology Training Center of Kanagawa Prefecture, 3173 Showamachi Kanazawa-ku Yokohama 236)

アームコ鉄を 520°C,  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$  雰囲気中で 165 h 窒化した結果、化合物層の C 富化が見られた<sup>13)</sup>。一方  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  雰囲気中でイオン衝撃窒化後窒化層の ESCA による分析の結果は、C が検出されている<sup>14)</sup>。これは装置内の炭化水素汚染によるもので、極めて微量であるから、化合物層の C 富化は鋼の内部から拡散したものと考えるべきである。

またクロム合金鋼の窒化において、窒素拡散の先端で炭化物の形成が見られ、また炭化物があらかじめ存在する場合には、窒化により窒化物に変換された<sup>15)</sup>。

同様の現象は 3%Cr 鋼の窒化の際にも見られ、570°C 以下の窒化で細かく分散した CrN と少し大きい CrN とからなる硬い窒化物層が見られる。大きい CrN は焼入れ、焼もどしにおける旧ラスマルテンサイト境界のセメンタイトを置換したものである。このセメンタイトから出てくる C は深く侵入して窒化層の下に炭化物を形成する<sup>16)</sup>という報告も出され、分析手法の進歩と共にこの方面の研究は更に進むものと思われる。

一方窒化処理前の塑性変形が窒化に及ぼす影響として塑性加工により表面硬さが上昇し、これを歯車に利用して耐摩性が 30~40% 上昇した報告も出され<sup>17)</sup>現在も窒化に関する基礎的な研究が実施されており、生成相の諸性質も更に詳細になりつつある。

## 2.2 窒化促進法

ガス窒化の欠点は処理時間が長いことであり、この処理時間を短縮するため、種々の研究が行われている。処理温度を高めれば窒化層は厚くなるが、表面に白色の  $\epsilon$ -化合物層が形成されて、表面硬さが低下する。

窒化促進法としてすでに報告されたものの中では  $\text{NH}_3$  ガスの圧力を高め、15 気圧下で窒化を行つたものもあるが、普通窒化法に比べあまり促進は認められず、わずかに 2 段窒化法により表面  $\epsilon$ -相の減少ならびに促進に成功した<sup>18)</sup>。第 1 段を 525°C,  $\text{NH}_3$  の分解率 15~20% で 6 h ついで第 2 段を 575°C,  $\text{NH}_3$  の分解率 83~86% で 18~30 h 処理により 0.35~0.45 mm の硬化層が得られ、 $\text{NH}_3$  の消費量も約半分以下に減少させることに成功している。また 500°C, 590~650°C, 500°C 3 段階の処理法が良いとの報告もある。

高周波加熱を用い窒化処理を行つて、炉中で加熱する普通窒化に比べ、高周波加熱の方が窒化層が厚くなつたという報告もあり<sup>19)</sup>、この方法の測温に問題があるが  $\text{NH}_3$  の分解が高周波加熱された鋼材表面に限られることは興味あることである。

なお 600°C 付近で迅速に窒化が進行し、しかも高硬度が得られるように Ti, V を添加した窒化鋼も開発され<sup>20)</sup> Ti と V を合金した鋳鉄も窒化温度の上昇によつて窒化を促進し、窒化時間も短縮でき、硬さも 730~750°C の加熱でも保持できる<sup>21)</sup>。

塩浴を用いた窒化促進としては中性塩浴中に  $\text{NH}_3$  を

吹き込み、超音波を照射しながら窒化して、窒化深さを 40% 促進した結果<sup>22)</sup>も出されているが、さらに迅速窒化法としては後述の酸窒化法である。

## 2.3 ステンレス鋼の窒化

ステンレス鋼は酸化皮膜の存在ならびに高 Ni 含有が窒化を妨害するため、窒化が困難である。しかし化学工業の発展に伴い、用途も拡張され、かつ耐摩性も要求されることが多くなつた。そのためステンレス鋼の表面硬化にガス窒化が採用され、酸化皮膜を除去するか、または酸化皮膜ができない保護方法をとつて実施している。皮膜除去法としては HCl かりん酸処理を行い<sup>7)</sup> 保護手段としては  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸洗後、アルカリ性銅めつき法で 0.00025 mm のめつきを行い<sup>7)23)</sup> 窒化に成功している。

窒化前に予備処理を行わない窒化法としては、 $\text{NH}_3$  を 650°C に保たれた分解室に送り、この分解ガスで処理表面の酸化皮膜を還元し、その後イオン化室で活性化された  $\text{NH}_3$  により 490~560°C で窒化を行う Malcomizing 法<sup>24)</sup>があり、さらに New Malcomizing 法として開発された<sup>25)</sup>塩化ビニル樹脂  $(\text{CH}_2\text{CHCl})_n$  の分解生成ガスで酸化皮膜を還元する方法も良結果を得ている。

後述のイオン衝撃窒化法はステンレスの窒化も容易であるが、近年流動粒子炉による窒化が再認識され、下面より  $\text{NH}_3$  を導入することにより窒化が行われ、この炉の特長として上昇時間の短縮と共に流動粒子がステンレス鋼表面に衝突するため、酸化皮膜が除かれ、ステンレス鋼の窒化も容易に実施できるという報告もある<sup>26)</sup>。

## 3. 酸 窒 化

窒化に及ぼす酸素の影響に関しては、すでに A. BR-AMELY<sup>27)</sup>が 900°C の高温処理において酸素が促進することを報告している。その原因としては、酸素が鉄格子に変化を与えるためとか、拡散恒数を増大させるためとか、境界窒素濃度を上昇させるためであるなどの諸説が出されている。

酸窒化法は従来のガス窒化に空気を添加して行うもの

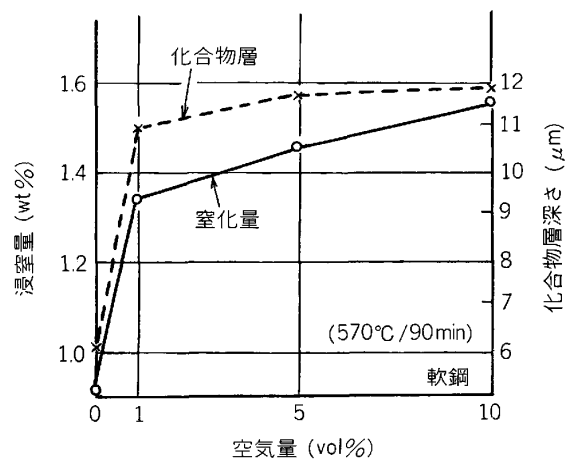


図 1 空気添加量と酸窒化の関係

で、添加空気量と窒化との関係を見ると図 1 に示すように空気量の増加とともに窒化量も増加し、空気量が 5 vol% を越えると表面に黒色の酸化層が生成される。そこで一般には空気量を 1~5% の範囲に選定するが、この範囲内では生成化合物層の組成の差はない。X線解析の結果によれば、 $Fe_3N$ 、 $Fe_4N$  の混合で、酸化物としては検出されず、また  $\epsilon$ -相の生成も認められず、タフトライド処理<sup>®</sup>に近いものであり、疲れ強さ、耐磨性などもタフトライド処理と同等の結果を得ている<sup>28)</sup>。

この酸窒化処理を 18-0-1 型高速度鋼に応用すると、得られる組織としては外層に 2 相の酸化層、またその内側は窒素と酸素を含有する固溶層である。外層の酸化層のうち最外層は多孔質で、主として純粋なマグネタイトより成る。その下の酸化層はち密で高速度鋼と同程度の合金元素を含んだマグネタイトである。これら酸化層が金属、合金に対し優れた非凝着性を持ち、摩耗損失を低下させている<sup>29)</sup>。この処理を工具に適用し、供試工具 100 箇の切削試験の結果、約 50% の工具が 30~70% の性能向上を、25% の工具が 72~120% の性能向上と大幅な上昇結果を示した。これらの結果から酸窒化処理は切削工具の耐久性向上にも極めて有効な処理法の 1 つであると考えられ今後の利用が期待される。

#### 4. 軟 窒 化

ガス窒化は窒素と親和力の強い合金元素を含有した鋼に、500°C という低温で N を侵入拡散させ、合金元素と窒化物を作り、その窒化物の歪み硬化によつて高い硬さを得る処理であることは前に述べた。軟窒化処理は比較的短時間処理によつて N を鋼中に侵入させ、合金元素と化合物を作るのではなく、 $\alpha$ -Fe 中に N を飽和させることを目的とした処理である。したがつてガス窒化に比べ硬化層の硬さも低く、深さも浅いが、この  $\alpha$ -Fe に固溶した N が効力を発揮し、耐磨性、耐疲れ性、耐フレティング性が勝れ、広く実用化されている。塩浴を用いた軟窒化は西ドイツでタフトライド法<sup>®</sup>として発表されたものである<sup>30)</sup>。使用される塩浴は XCN、XCNO および  $X_2CO_3$  (X はアルカリ金属 K, Na) で、Ti で内張りした鋼製のつぼを用い浴中に空気を吹き込んで CNO の濃度を一定に保つとともに塩浴成分及び温度の均一化をはかる。処理温度はガス窒化より高く 570°C であるが、どの鋼にも適用できるうえ、短時間処理 (0.5~3 h) ですむ利点がある。処理後は急冷し窒化物を過飽和固溶させて表面に圧縮応力を残留させると、疲れ限度の向上がみられる。表面に生成される化合物層はほとんど耐疲れ性には影響しない。図 2 は化合物層の除去が耐疲れ強さに及ぼす影響を示したもので、処理のままのものと化合物を除去したものととの差異はほとんど無いことを示している<sup>31)</sup>。処理時間と疲れ強さとの関係では、5 min の短時間処理でも相当強度が上昇し、処理時間の増加とと

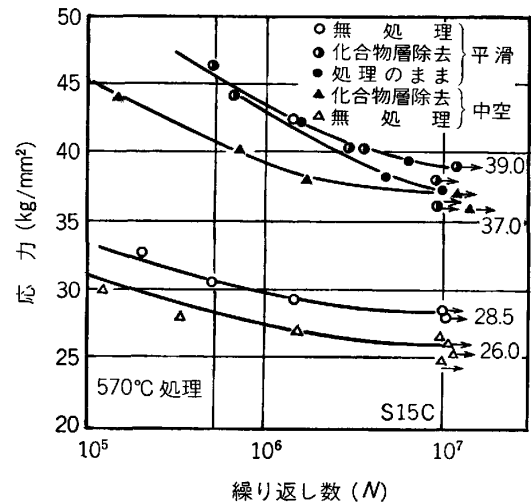


図 2 塩浴軟窒化処理鋼の化合物層と疲れ強さの関係

もに更に上昇することが報告されている<sup>32)</sup>。しかしこの方法はシアン公害対策を必要とするが、最近低公害用として新タフトライド法<sup>®</sup>が開発された<sup>33)</sup>。この塩浴は少量のシアン化物 ( $CN^-$  として 0.5~3%) を含むが、補給剤としてシアン化物に関係のない有機物質が使用され、処理温度は 580°C である。処理時間が旧タフトライド法に比べて短く (2 h 以下) 直接、間接に経費の節約が可能である。また近年タフトライド処理後、アルカリ塩浴中にマルクエンチすることにより、付着 CN の分解と共に表面にごく薄い酸化皮膜を生成させ (黒染) CN 公害の除去と耐食性の向上に有効な処理法も推奨されている<sup>34)</sup>。

これに対し、浸炭性ガスに  $NH_3$  を添加した雰囲気または尿素の分解生成ガスによるガス軟窒化処理でもタフトライド処理と同様な結果が得られている。このガス軟窒化処理で化合物層の厚さを制御する方法として、処理温度 560°C、使用雰囲気として  $NH_3$  及び浸炭性ガス:  $NH_3=8:2$  による 10 h の 2 段軟窒化法で、化合物層を 1/3 以下に制御でき、軟窒化用鋼材として SCM 系の低 C-高 Mo 系の鋼を推奨している<sup>35)</sup>。

#### 5. イオン衝撃窒化

密閉した容器内で、容器壁を陽極、処理鋼材を陰極とし、 $H_2$  と  $N_2$  の混合ガスまたは  $NH_3$  を導入し、内部圧力を 0.5~10 Torr に減圧し、両極間に 100~150V の電圧を印加するとグロー放電が発生する。このグロー放電中の  $N_2$  はイオン化され、処理鋼材の表面に衝突し、イオンの持つ高い運動エネルギーにより処理鋼材は加熱され窒化が行われる。近年このエネルギー移動に関し、陰極 (品物) 加熱電力と全グロー放電電力との比を実験から求め、熱吸収のない媒体中での放射と考え、イオン衝突による移動は 15% を越えないという報告も出

されているが<sup>36)</sup>、装置には加熱、保温の必要はない。この際  $H_2$  と  $N_2$  の混合比が変化すると表面生成相も異なり、 $N_2$  の比率が高いと  $\epsilon$ -相が生成されやすく、また比率が低いと  $\gamma'$ -相が生成されやすい。また  $NH_3$  を用いると分解ガスの  $N_2$  比率が低いので (25 vol%)  $\gamma'$ -相が生成する。

この処理の特長はHならびにNイオンのスパッタリング作用により、 $H_2$  ガス中でヒーター加熱するよりも、表面が清浄化されるため<sup>37)</sup>、ステンレス鋼のように表面にCr酸化物の不動態皮膜でおおわれ、窒化が困難な鋼の窒化も容易である。実際に処理した窒化層は母材とはく離も無く、耐磨性も未処理のものに比べ 1/7 に低下している<sup>38)</sup>。

またガスの利用効率もよく、無公害であるのに反し、設備費が高価であり、処理材の形状によつては温度を均一にすることが困難で、深穴などは窒化されない。この改良法として、分解またはイオン化した粒子の寿命が、電流を切つた後も比較的長いことから、電流をパルス状に流して、今までの 20% の通電時間でも窒化結果に変化は無く、また炉壁に補助電源をつけて保温することにより、表面温度の不均一や局部加熱を防ぎ省エネルギーとなると同時に、この方法によると 1.7 mmφ の盲穴に径の 10 倍の深さまで窒化が行われた<sup>39)</sup>。

窒化防止は従来のガス窒化ではめつきあるいは窒化防止剤の塗布により実施していたが、この方法では軟鋼板を防止筒所にマスキングするだけで簡単に行うことができる。

Cr-Mo 鋼 (DIN 42CrMo4, C : 0.38~0.45, Cr : 0.90~1.20, Mo : 0.15~0.25) の処理条件と化合物深さの関係を図 3<sup>40)</sup> に、化合物層深さと拡散層深さの関係を図 4<sup>40)</sup> に示すが、硬化層の生成速度が早いといわれている点に関しては、温度測定の問題点との関連から詳細は不明である。

これらの雰囲気中に炭化水素を混入したイオン衝撃浸炭窒化、また  $CH_4$ 、 $C_2H_2$  を用いたイオン衝撃浸炭も実施されているが、イオン衝撃浸炭窒化は軟窒化処理条件から、870° の高温浸炭窒化<sup>41)</sup> までにわたっており、表面に  $\epsilon$ -相が形成される。この  $\epsilon$ -相中には鋼中の C の移動

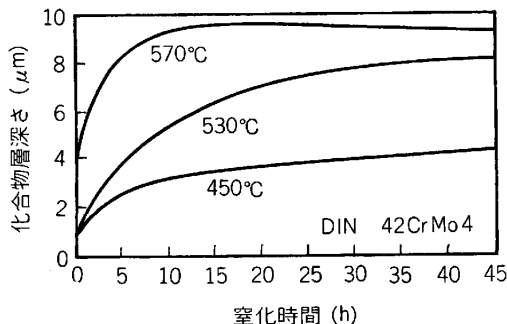


図 3 Cr-Mo 鋼の処理条件と化合物深さ

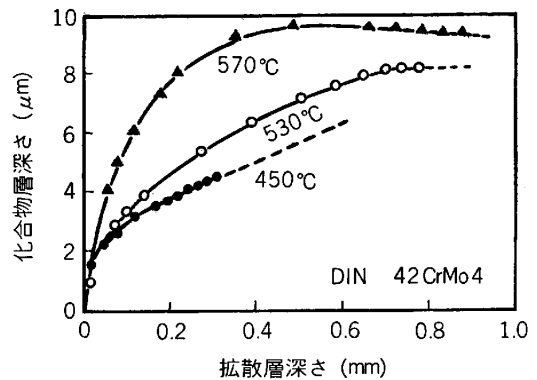


図 4 Cr-Mo 鋼における化合物深さと拡散層深さの関係

による富化があると共に  $Fe_3C$  が増加するので、これをきらいう場合にはカーボンポテンシャルを下げる必要がある。

また処理温度が、Fe-N 系のブラウナイト変態点 (590°C) 以上になるとブラウナイトが生成し  $\epsilon$ -相の多孔度が増加するので<sup>42)</sup> 注意が必要である。

高温で浸炭窒化後、侵入窒素が  $\gamma'$  または  $\epsilon$  窒化物として安定する 600°C くらいまで冷却するにあたり、放電を止めて真空中で冷却するとその冷却過程で侵入窒素が失われ、窒素プラズマ中で冷却しても、 $C+N \rightarrow CN$  反応により、C が失われる。これを防ぐためには、 $CH_4 : N_2 = 1 : 1$  のイオン衝撃浸炭窒化後 600°C くらいまでは、 $CH_4 : N_2 = 25 : 75$  のプラズマ中で冷却が必要がある<sup>43)</sup>。

## 6. 浸炭窒化

浸炭窒化処理の工業的な利用は 1953 年フランスで発表されてから各方面で研究され、わが国でもすでに実用化されている。窒素を侵入拡散させることにより耐磨耗性および耐疲れ性を向上させ、同時に硫黄を侵入させる

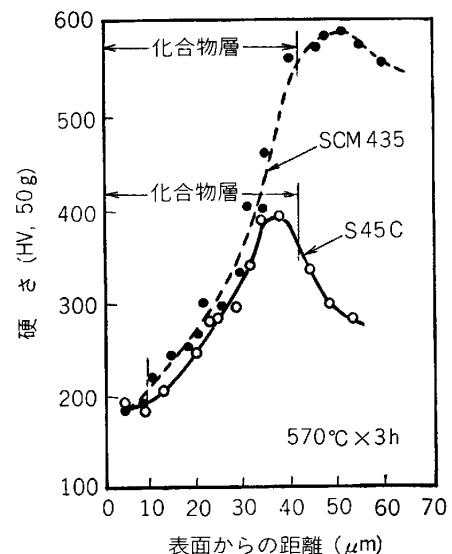


図 5 浸炭窒化処理鋼の硬さ分布

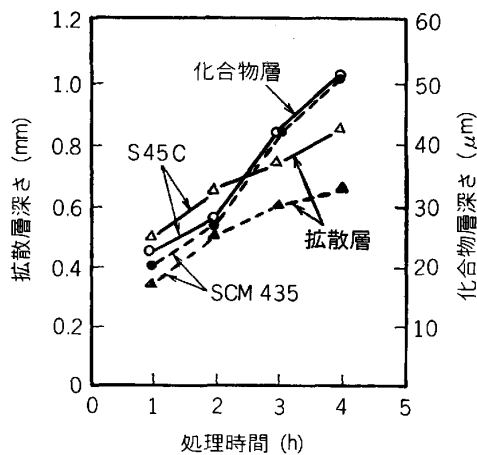


図6 浸硫窒化における処理時間と生成層の深さの関係

ことにより潤滑性を加味した点が特長とされている。

処理は硫黄化合物を添加した塩浴中で  $570^{\circ}\text{C}$  1~5 h 加熱で行われ、図5<sup>44)</sup>に示すように最表面に著しく軟らかい化合物が生成され、化合物と拡散層との境界付近で最高硬さを示し、その後は内部に向かって硬さが低下している。処理時間と化合物層ならびに拡散層深さの関係は図6<sup>44)</sup>に示すようなもので、イオン衝撃窒化した鋼と同程度の摩擦係数を持っている。

この処理を铸铁に施したものは、酸化摩耗が現れるような mild wear ではその効果はほとんどみられないが、凝着や熱的摩耗が主として現れる severe wear においてその効果が顕著に現れる<sup>45)</sup>。

同様な組織は  $\text{C}_3\text{H}_8$  を変成した吸熱型変成ガスに  $\text{NH}_3$  50%、二硫化炭素 0.006% を添加した雰囲気中で処理しても得られ、表面の多孔質な化合物層は凝着の抑制に効果的で、耐摩耗性を向上させ、その効果は炭素鋼より合金鋼の方が顕著である<sup>46)47)</sup>。

## 7. 複合処理

窒化または軟窒化処理後、 $\gamma$  状態に高周波加熱した後急冷することにより、極めて微細な Fe-C-N 系マルテンサイト組織が現れる。その硬さも高周波処理だけに比べると高く、耐摩耗性、耐疲れ性も勝れたものであるため、このような組み合わせによる複合熱処理法が実用化されはじめ<sup>48)</sup>、曲げ疲れよりもころがり疲れの向上において効果が顕著であり<sup>49)</sup>今後の利用が期待されている。

## 8. おわりに

窒化処理法に関し、比較的新しい文献を紹介しながら解説した。それぞれの処理の設備、操作などについては前述の解説を参照されたい。近年関心が高くなりつつある各種窒化法を活用するために何らかの参考になれば幸いである。

## 文 献

- 1) Bauer u. VOERMAN: Z. Phys. Chem., 52(1905), p. 466
- 2) A. FRY: Stahl Eisen, 43 (1923), p. 1271
- 3) 滝島延雄: 熱処理, 14 (1974), p. 5
- 4) 高瀬孝夫: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1423
- 5) A. FRY: JISI, 125 (1932), p. 191
- 6) M. S. FISHER and Z. SHAW: 同上, 136(1937), p. 143
- 7) B. JONES: Iron and Steel Inst. Carnegie Scholarship Memoirs, 22 (1933), p. 51
- 8) 錦織清治: 電気製鋼, 10 (1933), p. 51
- 9) Ю. М. ЛАХТИН, Я. Д. КОГАН, and Г. А. СОЛОЛКИН: Metalloved Term Obrab Met., (1983), p. 25
- 10) R. E. E. PULKKINEN: Met. Sci., 16 (1982), p. 37
- 11) M. HANKE: Härtere Tech. Mitt., 36 (1981), p. 301
- 12) В. И. КОНОВАЛЬЦЕВ, А. П. ГУЛЯЕВ, and В. ВНИКИТИН: Metalloved Term Obrab Met (1982), p. 28
- 13) F. HOFFMANN: Härtere Tech. Mitt., 36(1981), p. 255
- 14) 佐藤幸弘, 網沢栄二, 山中久彦: 日本熱処理技術協会第14回学術講演大会予稿集 (1982), p. 1
- 15) C. LEROY, H. MICHEL, and M. GANTOIS: Mem. Etud Sci. Rev. Metall., 78 (1981), p. 461
- 16) S. MRIDHA and D. H. JACK: Met. Sci., 16 (1982), p. 398
- 17) В. К. ШАТАЛОВ, П. Я. ПАВЛИКОВ, and М. Б. КАМЕНОРОВИУ: Tekhnol Organ Proizvod (1981), p. 43
- 18) 篠崎幸夫, 瀬崎和郎, 高松厚生: 石川島播磨技報, 14 (1957), p. 208
- 19) 金属熱処理技術便覧(1961), p. 213 [日刊工業新聞社]
- 20) 矢島悦二郎, 古沢浩一, 浅田康敬: 熱処理, 6 (1966), p. 79
- 21) А. В. БИЛВЧЕНКО, С. А. ДУНАЕВА, В. П. КОУЕШКОВ, and В. А. РАФАЛОВСКИЙ: Izv. VUZ Clern. Metall. (1981) 9, p. 139
- 22) 佐藤初吉: 熱処理, 4 (1963), p. 207
- 23) H. SUTTON, A. J. SIDERY, and B. EVANS: British Patent 345659 (1931) 380882 (1932)
- 24) V. T. MALCOLM: U. S. Patent 2188137 (1940)
- 25) V. T. MALCOLM: 同上 3140205 (1940)
- 26) J. E. JAPKA: Metal Progress, 123 (1983), p. 27
- 27) A. BRAMELY, F. W. HAYWOOD, A. T. COOPER, and J. T. WATTS: Faraday Soc., 31 (1935), p. 707
- 28) 宮田 武, 伏見慎二: 熱処理, 16 (1976), p.140
- 29) Z. ROGALSKI, J. WYSZKOWASKI, W. PANASIUK, and J. LAMPE: Heat Treatment, 76 (1976), p. 21
- 30) 塩谷 恩: 熱処理, 10 (1970), p. 381
- 31) 高瀬孝夫: 日本金属学会会報, 14 (1975), p.102
- 32) 喜多 清, 松田昭三, 宇野兵衛, 中村 宏, 堀川 武, 岡崎章三: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 26

- 
- 33) 塩谷 恩: 熱処理, 16 (1976), p. 262  
34) 塩谷 恩: 表面処理総合展 (熱処理技術協会他 4 団体主催) 技術講演会資料 (1983)  
35) 阿部吉彦, 岩崎忠雄: 三菱製鋼技報, 15 (1981) 12, p. 46  
36) A. MARCINIAK and T. KARIPINSKI: Ind. Heat., 49 (1982) 10, p. 16  
37) 曾根 匠, 佐藤幸弘, 網沢栄二, 山中久彦: 第12回日本熱処理技術協会学術講演大会予稿集(1981), p. 19  
38) 竜口康文, 森田国宏, 古沢敦郎, 日和佐工, 岡田武: 福岡県金属工業試験場研究報告 1979(1980), p. 180  
39) H. C. POHL: Härtereit. Mitt., 37(1982), p. 263  
40) B. EDENHOFFER: Härtereit. Mitt., 30 (1975), p. 21  
41) B. EDENHOFFER: 同上, 28 (1973), p. 165  
42) A. VARCHOSCHKOW and W. TOSCHKOW: 同上, 37 (1982), p. 270  
43) W. L. GRUBE and D. P. KOISTINEN: J. Heat Treat., 2 (1982), p. 211  
44) 殿塚文彦: 金属材料, 15 (1976) 3, p. 77  
45) 竹中栄一: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 671  
46) 百瀬 治, 内田荘祐: 同上, 45 (1981), p. 718  
47) 百瀬 治, 内田荘祐: 金属表面技術, 33 (1982), p. 152  
48) 池永 勝, 嵯峨敏郎, 亀井 清, 高瀬孝夫: 熱処理, 19 (1979), p. 8  
49) 岡本康治, 菅野兵衛, 西山幸夫: 同上, 21 (1981), p. 170
-