

オーステナイト鋼の窒化

The Nitriding of Austenitic Stainless Steels

根本 正* 玉村 建雄** 小林 豊治**
 Tadashi Nemoto Takeo Tamamura Toyoji Kobayashi

内 容 梗 概

蒸気タービンの加減弁弁棒およびプッシュなどに使用される 19Cr-12Ni-3W-Cb 鋼および 18Cr-10Ni-Cb 鋼のオーステナイト鋼について適正な窒化条件を求めた結果、前処理を完全に行なった後、525 または 550°C で 50~100 時間、NH₃ ガス分解度 20~30% の窒化条件によりかたさ (Hv) 1,000 以上、深さ 0.15~0.25 mm の均一な窒化層が得られた。また表面の脆(ぜい)性層を減少させるために 2 段窒化法を採用した結果、適正条件によればかなり効果のあることが認められた。次に窒化オーステナイト鋼の高温における摩耗試験によれば、その摩耗特性は試験雰囲気によって非常に異なり飽和蒸気中における結果が他の場合に比べて最もすぐれている反面、真空中では悪いことが知られた。

1. 緒 言

18Cr-8Ni 系のオーステナイト鋼を窒化によって表面硬化すれば、この種の材料に耐摩耗性を与え本来の耐熱耐食性と相まってきわめて有用な材料となり用途はさらに拡大すると考えられる。窒化に関しては古くから多くの報告があり現在では各方面で問題なく実施されているが、オーステナイト鋼を対象とした場合にはその実施例はフェライト鋼の場合に比較して非常に少ない⁽¹⁻⁵⁾。したがってオーステナイト鋼に対する実際の窒化方法あるいは窒化層の性質に関する詳細は不明の点が多い。一方、近時火力機器の大形化に伴い、蒸気タービンの使用条件が高温高压の状態となり、これに使用される材料に対する要求もますます過酷になってきている。たとえば蒸気タービンの主塞止弁あるいは加減弁弁棒は蒸気条件の高温高压化とともに従来のフェライト系材料からオーステナイト鋼に移行するが、オーステナイト鋼の窒化には技術的に困難な問題があるので、これを解明して適正な窒化条件を見いだすとともに窒化層の性質特に高温における耐摩耗性について調査する必要がある。以下二、三の実験結果について述べる。

2. 窒素による硬化機構

鋼の窒化は窒素の活性吸着および拡散によって行なわれるから、鋼と窒素との間に固溶体または窒化物が生成されなければならない。オーステナイト鋼といえども主成分はもちろん鉄であるから窒化によって生成する相は Fe-N 系状態図によって基礎的に知ることができる。第 1 図は Fe-N 系の状態図⁽⁶⁾を示すが、本系は 1 気圧下の平衡ではなくアンモニアの分解圧のような高压下における平衡図である。この系の安定な相は窒素を固溶した α および γ ならびに窒化物 Fe₄N (γ') および Fe₂N (ε) の 4 相である。またこの系においては α の窒素溶解度変化が重要であるが、溶解度を N、温度を T とすれば次式で示される⁽⁷⁾。

すなわち

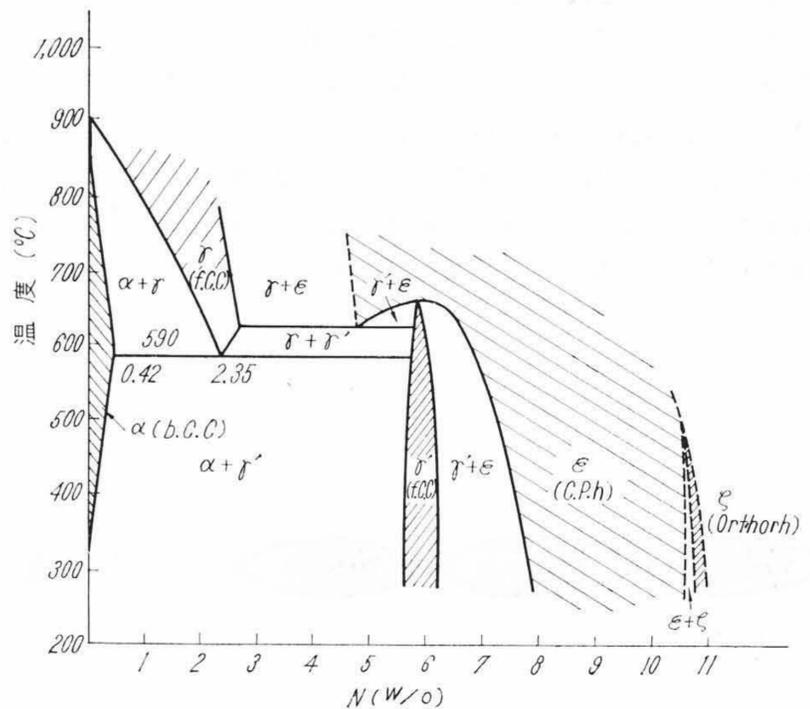
$$\log N \left(\frac{\text{sol}}{\text{Fe}_4\text{N}} \right) = - \frac{1,649}{T} + 0.942$$

また実測の結果の一例は第 1 表⁽⁷⁾に示すとおりであるが実験者によってかなりの差があるようである。状態図から予想されるように純鉄を 500°C のアンモニア気流中で長時間窒化すれば表面から内側に向かって ε → (ε+γ') → γ' → α+γ' → α の 5 相が存在すると考えられる。

一方、純鉄、炭素鋼および Ni, Co などを含む鋼は窒化してもそ

* 日立製作所日立研究所 工博

** 日立製作所日立研究所



第 1 図 Fe-N 系平衡状態図

第 1 表 α 鉄中の窒素量(共析温度以下)

温 度 (°C)	内部摩擦 (max)	N wt % (計算値) (1.28 Q ⁻¹ max)
250	0.0042	0.0054
300	0.0090	0.0115
350	0.0156	0.0200
400	0.0240	0.0310
450	0.0354	0.0453
500	0.0505	0.0646
550	0.0680	0.0870

第 2 表 各種金属窒化物の標準生成自由エネルギー

2 Al + N ₂ = 2 AlN	$JG_{298-932}^0 \text{ °K} = -144,300 + 46.5 T$
4 Cr + N ₂ = 2 Cr ₂ N	$JG_{298-1800}^0 \text{ °K} = -4,400 + 24.0 T$
2 Cr + N ₂ = 2 CrN	$JG_{298-1800}^0 \text{ °K} = -51,000 + 33.4 T$
8 Fe(α) + N ₂ = 2 Fe ₄ N	$JG_{298-860}^0 \text{ °K} = -5,800 + 24.5 T$
5 Mn + N ₂ = Mn ₅ N ₂	$JG_{298}^0 = -46,900$
2 Ti + N ₂ = 2 TiN	$JG_{298-1155}^0 \text{ °K} = -160,500 + 44.40 T$
2 V + N ₂ = 2 VN	$JG_{298-1600}^0 \text{ °K} = -83,300 + 39.7 T$

れほど硬化しない。これに反して Al, Cr, V, Mn, Ti および Zr などを含む鋼は窒化によって著しく硬化する。その原因は窒化物の安定度いかにあると考えられている。今代表的窒化物の生成に関する自由エネルギーを参考のために比較すると第 2 表のとおりである⁽⁸⁾。この表から Fe の窒化物はかなり不安定であるに対し Cr および Al などの窒化物はきわめて安定であることが知られる。

窒化による硬化の機構については古くから諸説⁽⁹⁻¹¹⁾があるが、Fry⁽¹²⁾の説が現在でも一般に信ぜられているようである。すなわ

第3表 電解研磨面の酸化膜の性状

電解研磨試料	18-8 鋼	13Cr 鋼	25Cr 鋼
一定厚さ(約 100 Å)の酸化膜を作るために要する時間 (min)	60	10	1,200
酸化膜の地金への固着性	中	小	大
表面酸化物	NiO·Cr ₂ O ₃	FeO·Cr ₂ O ₃	NiO·Cr ₂ O ₃

(NaNO₃+KNO₃+MnO₂ 熔融バスによる)

第4表 試料の化学成分 (%)

鋼種	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Cb
18Cr-10Ni-Cb 鋼	0.05	0.37	1.07	17.70	11.36	—	0.58
19Cr-12Ni-3W-Cb 鋼	0.16	0.36	0.60	19.18	12.72	3.17	1.02

ち、Al, Cr および Ti などが高い硬度の窒化物を作りその微粒がすべり干渉を起し、同時にそれらの微粒子の結晶粒界はα格子内に著しい格子ひずみを生起してかたさを増加すると思われる。

3. オーステナイト鋼の窒化

オーステナイト系ステンレス鋼は自硬性がないために熱処理によって硬化することができない(析出硬化は例外)。したがってこの鋼種の表面硬化は通常窒化による以外に方法がないが、ここで問題になるのは表面のきわめて安定な酸化物層の存在である。この酸化膜のために高温における窒素の侵入が妨げられるので高Cr鋼あるいは18-8鋼のような高合金鋼の窒化が困難になる。したがって均一な窒化層を生成させるためにはこの酸化膜を一様に完全に除去する必要がある。

18-8鋼の表面酸化膜を電子回折によって調査した結果によればパフ研磨面では(Ni·Fe)CrO₄、電解研磨面ではNiO·Cr₂O₃であることが知られており⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、これら酸化物の生成しやすさあるいは地との固着性は第3表に示すとおりである。また常温の乾燥空气中で生成するステンレス鋼の酸化膜の厚さは10~20 Åといわれている⁽¹⁵⁾。

この酸化膜を除去する方法はいろいろあるがFloer⁽¹⁶⁾によれば軽いサンドブラストを行なった後完全に分解したアンモニア気流中で800~850°Fに数時間加熱すれば酸化物は水素によって還元され、引き続き連続的に行なわれる窒化処理によって目的が達せられると述べている。その他化学的あるいは機械的除去法も当然考えられる。

またオーステナイト鋼は窒化により高硬度を得る反面、硬化層は薄くなり18-8鋼の場合普通1,000~1,050°F、50時間の処理によって0.005~0.010" (0.12~0.25 mm) であるといわれている⁽¹⁷⁾。

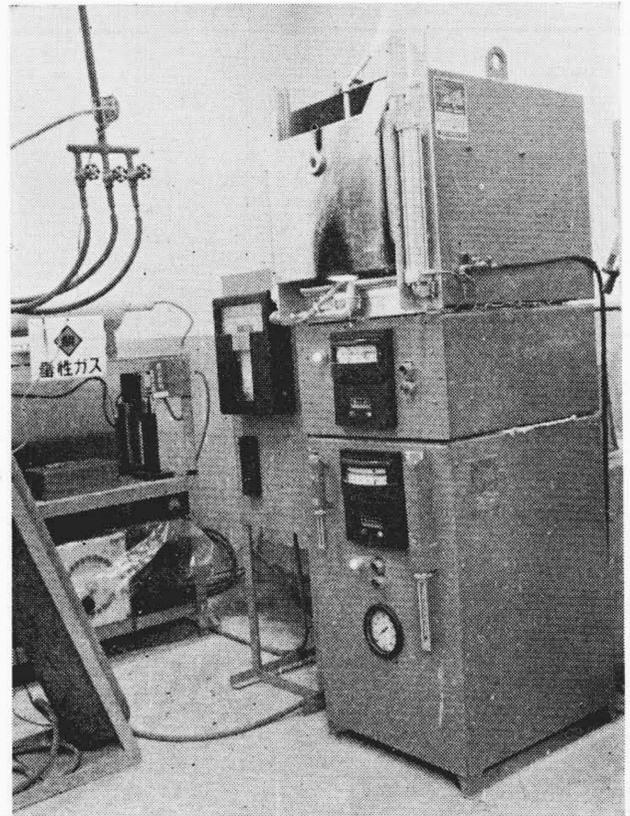
4. 実験方法

4.1 試料

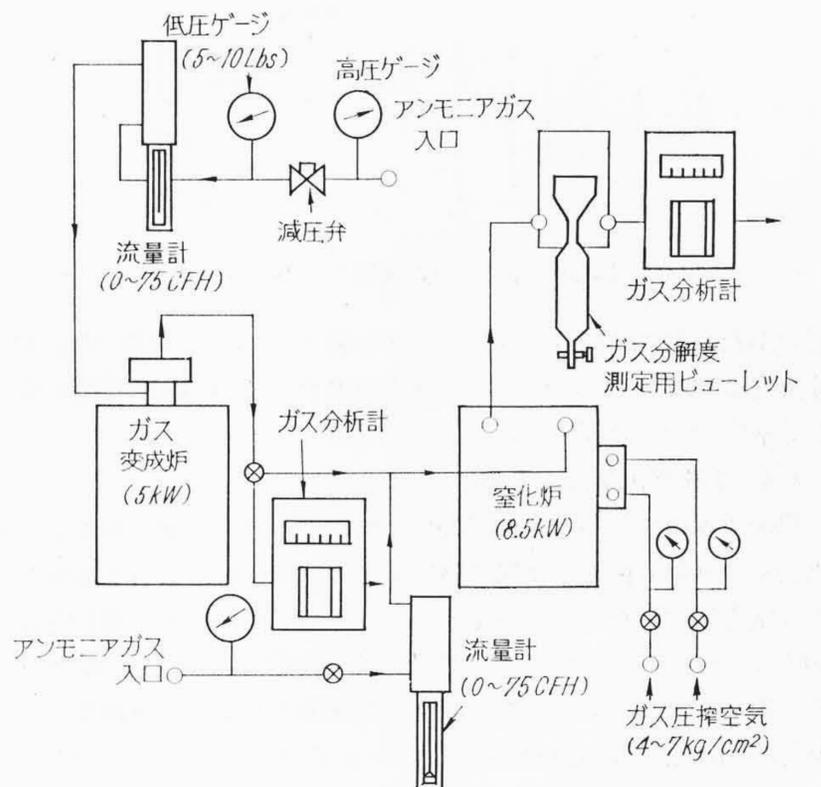
蒸気タービンの主塞止弁あるいは加減弁の弁棒およびブッシュには19Cr-12Ni-3W-Cb鋼および18Cr-10Ni-Cb鋼のいずれもオーステナイト鋼が使用されるが、これらの鋼種に相当する試料を120kW高周波電気炉によって溶製造塊して作製した。第4表は試料の化学成分を示す。また試料は第5表に示すように組織をそれぞれ2種に変化して窒化に及ぼす影響を調査した。

4.2 装置の概要

第2図は実験装置(ふん囲気炉)を示す。写真にみられるように装置は上下2分割され上部がふん囲気炉本体と温度調節装置、下部がNH₃ガス変成炉である。炉の容量は220V, 1φ, 8.5kWで最高使用温度は1,010°Cであるが窒化温度500~600°C保持中の温度変動は±3°C程度であった。一方ガス変成炉は容量220V, 1φ, 5kWで常用温度950°Cである。NH₃ガスは一次および二次減圧弁によって



第2図 実験装置(ふん囲気炉)外観



第3図 実験装置(ふん囲気炉)系統図

第5表 試料の熱処理条件

試験片番号	鋼種	熱処理条件
No.1	18Cr-10Ni-Cb 鋼	1,053°C溶体化処理(水冷)
No.2		1,053°C水冷→880°C×6時間 FC
No.3	19Cr-12Ni-3W-Cb 鋼	1,053°C溶体化処理(水冷)
No.4		Hot-Cold Worked→760°C×5時間 FC

約2.3~4.5kgに減圧され最大容量約2m³/hの流量計を通して変成炉に流入し、触媒により分解されてふん囲気炉に導入されるが、また直接NH₃ガスをふん囲気炉中に導入することも可能である。変成ガスの分析または窒化における分解度測定は、基準空気と測定ガスの比重の差からガス組成を自記記録するNH₃メータと一般的なビューレットを共用して行なった。第3図は本実験装置の系統図を示す。

4.3 窒化層のかたさおよび深さに及ぼす窒化条件変化の影響

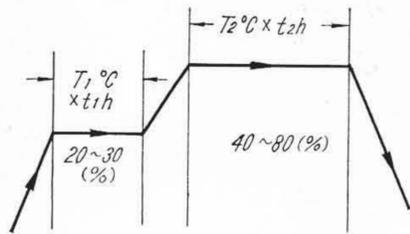
第5表に示した試料No.1~No.4について保持時間を50時間一定とし、窒化温度を500, 525, 550および600°Cと変化して生成窒化

第6表 2 段 窒 化 条 件

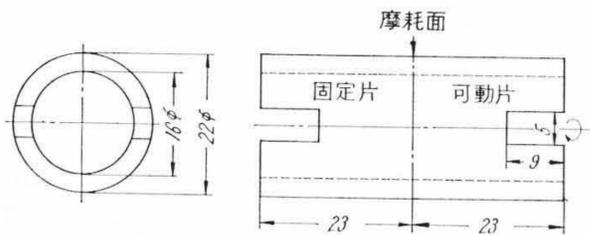
	第 1 段 階		第 2 段 階	
	T ₁ (°C)	t ₁ (h)	T ₂ (°C)	t ₂ (h)
①	525	5	550	45
②	525	25	550	25
③	525	5	600	45
④	525	25	600	25

第7表 高 温 摩 耗 試 験 条 件

条 件	荷 重 (kg)	面 圧 (kg/cm ²)	回 転 数 (rpm)	摩 擦 速 度 (mm/min)	試 験 温 度 (°C)
真 空 中 (> 10 ⁻⁴ mmHg)	3.0	1.67	2	111.6	R. T, 200, 300, 400, 500
ア ル ゴ ン 中	3.0	2.82	2	111.6	200, 300, 400, 500, 600
蒸 気 中	5.0	4.71	3¼	193.8	200, 300, 400, 500, 600



第4図 2 段 窒 化 法 の 熱 サイクル



第5図 高 温 摩 耗 試 験 片 形 状 (mm)

層のかたさおよび深さに及ぼす影響を調査した。この際 NH₃ ガス分解度は20%一定にしたが600°Cの場合は25および50%に変化し分解度の影響を調べた。

4.4 2 段 窒 化 法 による 実験

Floe System⁽¹⁸⁾あるいはMalcomizing⁽¹⁹⁾として知られる2段窒化法により第4図および第6表に示すような条件によって実験し、生成窒化層のかたさおよび深さを調べた。すなわち全窒化時間は50時間一定とし第1段階は窒化温度525°Cに5および25時間保持、第2段階は550および600°Cに窒化温度を上げて分解度を増し保持時間は第1段階に対応して45および25時間に変化させた。

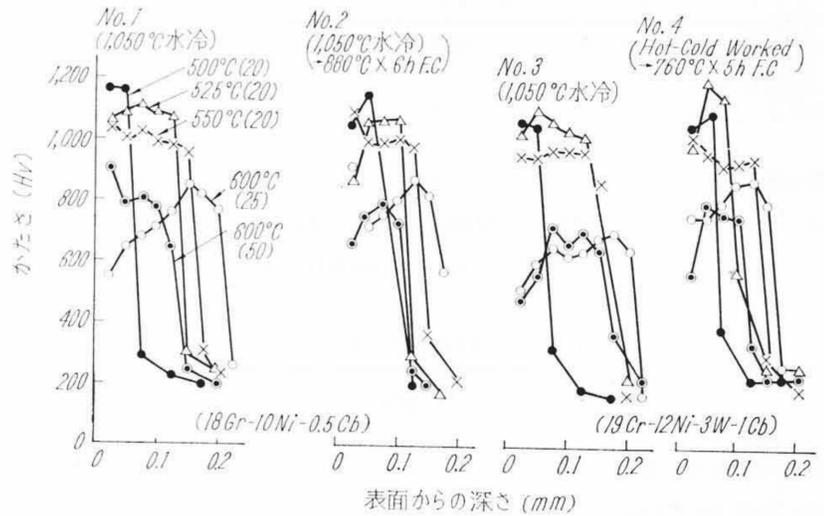
4.5 高 温 摩 耗 試 験

蒸気タービンの加減弁弁棒は高温蒸気中においてブッシュとの間にしゅう動摩擦を行なうことが予想され、最悪の場合には焼付も起こる可能性があると考えられるので窒化層の高温における摩耗状態を調べ、実際の使用条件下における性能を判定することが重要であろう。そこで適性窒化条件によって窒化した摩耗試験片(第5図)について真空中、アルゴン雰囲気中および飽和蒸気中と雰囲気を変えて高温摩耗試験を行なった。摩耗試験の条件は第7表に示すとおりであるが、実際の弁棒の作動状態を想定して荷重および摩擦速度は、試験機の可能な範囲で最小の値を選び連続1,000回転の試験を行なった。試験機は島津製作所製高温摩耗試験機(真空およびアルゴン中)ならびに自家製の試験機(蒸気中)を使用し固定側の試験片には窒化した18Cr-10Ni-Cb鋼(ブッシュ材)を可動側には同じく19Cr-12Ni-3W-Cb鋼(弁棒材)を用い、これを組み合わせて行なった。

5. 実 験 結 果 ならび に 考 察

5.1 窒 化 層 の か た さ お よ び 深 さ に 及 ぼ す 窒 化 条 件 変 化 の 影 響

第6図は窒化温度と窒化層のかたさおよび深さとの関係を示す。



第6図 窒化層のかたさおよび深さに及ぼす窒化温度の影響 (窒化時間: 50時間) [()内は NH₃ 分解度(%)]

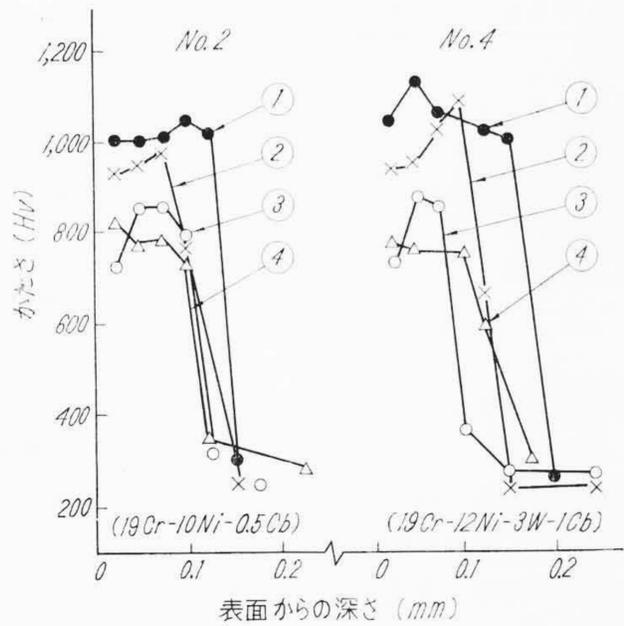
試料 No.1 についてみると窒化温度が低いほど窒化層の最高かたさは増大するが、深さは逆に減少する傾向がある。この傾向は他の試料についても同じである。これは NH₃ 分解度をいずれも20%にした場合(NH₃ ガス流量は2~3 CFH ≒ 0.9~0.4 l/min)であるが、600°Cの場合の分解度25および50%についてみると最高かたさはほぼ同じであるが、25%のときに最高かたさを示す位置が表面ではなく内部に移行していること、また同一温度であるにもかかわらず窒化層深さが25%では0.2 mmであるのに対し50%の場合は0.13 mmとなっている。これは同一温度の場合分解度を増すためには流速を減らすので試料表面に供給される窒素原子の絶対量が少なくなり内部への拡散が進行しにくい結果と考えられる。また分解度が少ない場合はなんらかの原因で窒素原子の活性吸着と拡散との均衡がくずれたために窒素濃度の最大を示す位置が表面から内部へ移動したと思われるが、詳細は不明である。いずれにしてもこのような結果から分解度の相違が窒化層の生成状態にかなりの影響を及ぼすことがわかる。試料 No.2 の場合は No.1 とほぼ同様であるが、窒化層深さが前者に比べて少ないことが認められ、これは溶体化処理後時効したために析出炭化物などによって拡散が妨げられる傾向があると思われる。

No.3 および No.4 の場合は No.1 および No.2 に比べてかたさ、深さともに減少する傾向を示している。この原因はフェライト鋼の場合⁽²⁰⁾と同様主として Ni 含有量の差によって生じた結果と考えられる。すなわち Ni は窒化物を形成しないために Ni の多少はかたさおよび拡散速度に間接的に影響を与えるものである。

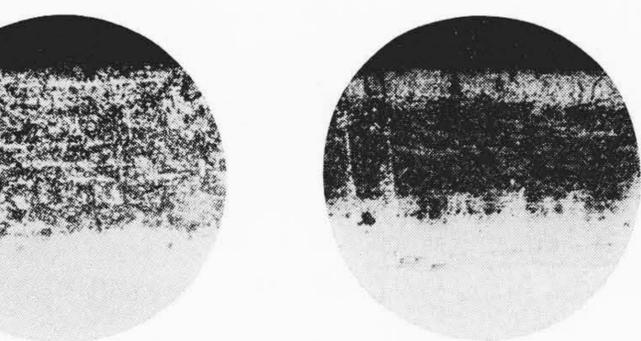
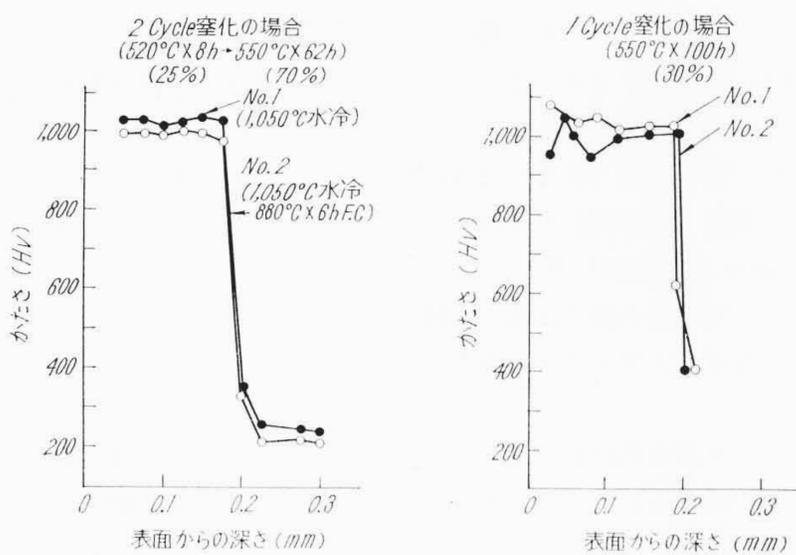
以上の結果はこれら2種類のオーステナイト鋼は適正な酸化物除去法と窒化条件によって十分に目的を達することができることを示した。

5.2 2 段 窒 化 法 による 実験

窒化層の深さは表面の白色層(Fe₂N)からの窒素の拡散速度によって決ってくるから、窒化方法としてはこの白色層を維持するために必要な窒素原子を供給すればよく、必要以上の窒素の増加はかえって白色層の厚さを増すために消費されるのみで窒化層の深さには無関係である。したがって鋼表面上の窒素濃度は白色層の厚さで推定できるが、一方 NH₃ ガスの分解度によって窒素濃度は決ってくる。普通の窒化方法ではこの分解度はガス流量の調整によって経験的に約20~30%に保持されているが、この方法では窒素が必要以上に白色層生成のために消費され、得られた有効な窒化層の割にガスの使用量も大となる欠点を持っている。この意味から Floe の提唱した2段窒化法は一考に値するものと考えられる。すなわち第1段階においては分解度を20%程度に下げ、この間に十分な白色層を生成せしめ、次に第2段階においては適当な厚さの白色層を維持



第7図 2段窒化による窒化層のかたさ-深さ線図

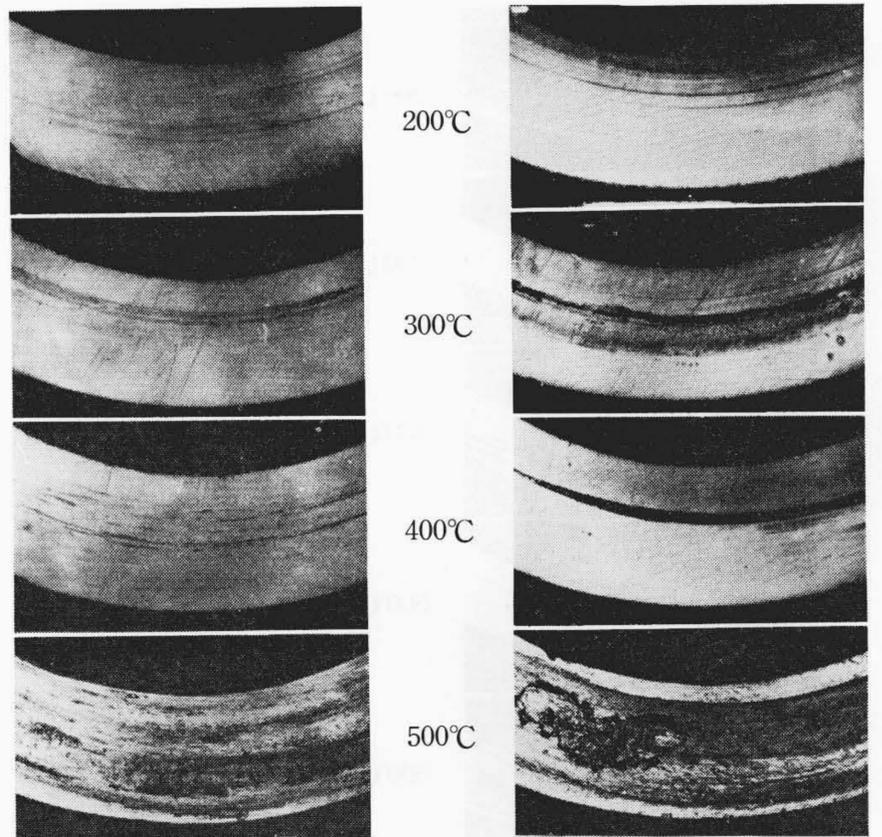


第8図 適正窒化条件による窒化層の性状

するための窒素量を与えればよいから分解度を40~80%程度に増加し、この段階では拡散を主目的とする。分解度を増すためにはガス流量を減少させるかまたは温度を上げるかのいずれかになるが、どちらを採用するかは使用する炉の状態、試料の大小あるいは要求されるかたさなどによって変わってくる。本実験では試料の大きさおよび処理量が小であるから同一温度で分解度を上げるための流量の調整が困難なことから流量減少により Dead zone の生ずる危険を避けるために温度を上げる方法をとった。

第7図は試料 No. 2 および No. 4 に対して実験した結果の一例を示す。図から最も適当な条件は第6表①の方法すなわち 525°C x 5時間(分解度 20%) → 550°C x 45時間(分解度 40~80%)であることが知られる。この反面第6表②の結果は第1段階で25時間保持することの無意味さをよく示している。

窒化層の深さは第6表①の場合でも 550°C 普通窒化の場合(第6図)とほぼ同じ結果を示し、特に深い窒化層は得られなかったが、組織を見ると白色層がほとんど認められず(第8図参照)結局は有効な窒化層が深いということがいえそうである。



窒化条件 520°C x 8時間 → 550°C x 52時間
窒化条件 520°C x 8時間 → 600°C x 52時間

第9図 窒化オーステナイト鋼の真空中における高温摩耗試験結果〔摩耗面の外観(x20)〕

以上の実験結果から2段窒化法はオーステナイト鋼においても適用され適正な条件の下においては白色層を減少せしめ有効な窒化層を増す利点があるが、一方第1, 第2段階の温度, 時間および NH₃ ガス分解度の設定には十分注意する必要があることを認めた。

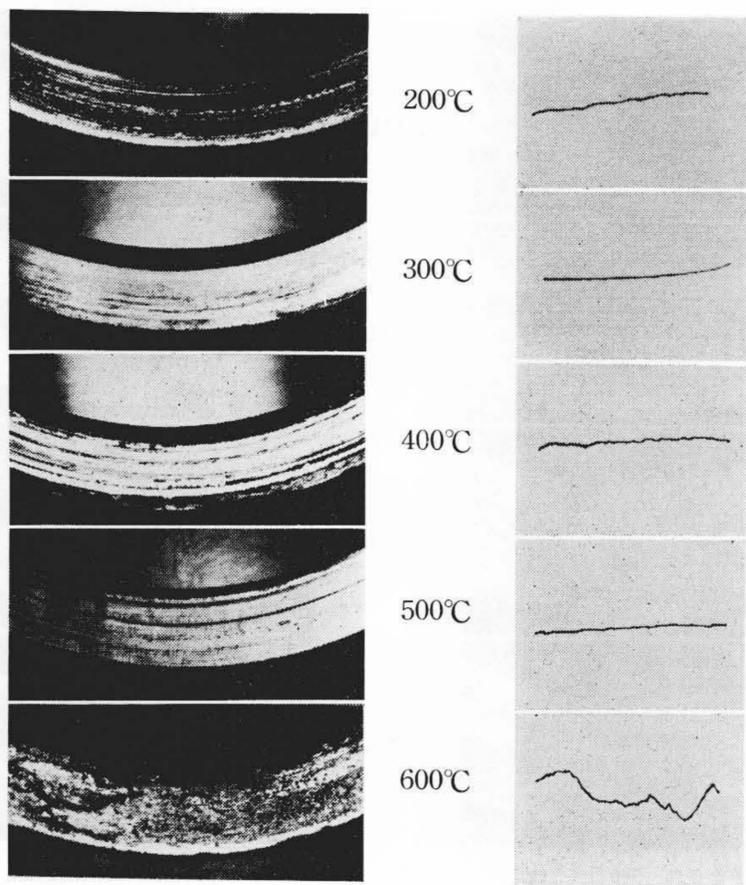
第8図は本実験結果から推奨し得る適正窒化条件(普通窒化および2段窒化)を19Cr-10Ni-Cb鋼について求めた結果の一例である。

5.3 高温摩耗試験

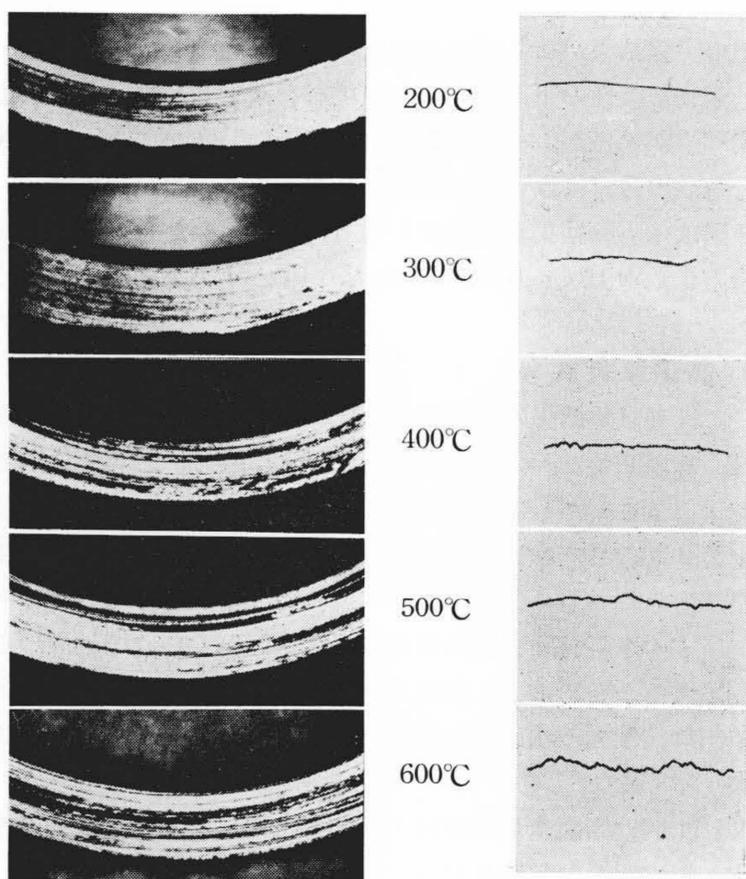
一般に摩耗試験結果の判定法としては摩耗減量を測定して行なわれるが、高温摩耗においては摩耗粉が相互に酸化、融着するために減量を求めることがしばしば困難となる。したがってこの場合は重量減少よりもむしろ摩耗面の肉眼的観察によって判断した方が正確な結果が得られるものと考えられる。そこで本実験においては一定条件で所定の摩耗試験実施後の外観を観察しあるいは摩耗面のあらさを測定することによって耐摩耗性を判定した。なお室温における試験結果は接触面の状態になんらの変化も認められず、きわめてよい結果を示した。

第9~11図は高温摩耗試験後(1,000回転後)の摩耗面の外観写真を示す。図に示した試験片はすべて転動側の19Cr-12Ni-3W-Cb鋼であるが固定側の18Cr-10Ni-Cb鋼もほとんど同様であるので省略した。第9図は真空中における結果で図中左側は2段窒化における第2段階の温度が550°Cでかたさ約1,000(Hv)を示した試料である。これによれば200~400°Cにおける摩耗面の状態は微少な摩擦条痕(こん)を認める程度でかなり良い結果を示したが、500°Cになると急速に摩耗が進行して融着状態を呈することが知られた。図中右側の写真は第2段階の窒化温度が600°Cの場合で Hv 800程度のかたさを有する試料についての結果であるが、400°Cですでにかじり現象を呈し、500°Cでは前述の場合よりはなはだしく融着摩耗を生ずることが認められた。この結果、室温で高硬度を示す窒化層も真空中500°Cでは使用に耐えない状態になるが、かたさの高い方が同じ試験温度では良い結果を示すことが知られた。

次に第10図はアルゴン雰囲気中での試験結果で摩耗面のあらさを触針式あらさ計で測定した結果を同時に示してある。図から前



第10図 窒化オーステナイト鋼のアルゴンふん囲気中における高温摩耗試験結果
〔摩耗面の外観(×20), あらさ(縦500倍, 横50倍)〕



第11図 窒化オーステナイト鋼の飽和蒸気中における高温摩耗試験結果
〔摩耗面の外観(×20), あらさ(縦500倍, 横50倍)〕

述の真空中よりも良好な状況を示していることがわかる。すなわち摩耗面は500°Cにおいてもかなりきれいで、かじりあるいは融着を生じた形跡は認められない。しかし600°Cになると明らかに融着を生ずるようになる。さらに第11図の蒸気中における結果をみると600°Cにおいても400°Cあるいは500°Cの場合と比較して遜色のない状態を示し、また摩耗面のあらさによって比べてみると、600°Cにおける摩耗痕(こん)の深さはアルゴン中の場合0.042mmであるが、蒸気中ではわずかに0.014mmを示した程度できわめて小さく蒸気中の摩耗状態が最も良好であることを示している。

以上の結果を総括してまとめると第8表のとおりである。表から高温摩耗特性はそのふん囲気によって非常に異なり蒸気中における

第8表 高温摩耗試験結果(1,000回転)

試験片組合せ	ふん囲気	試験温度(°C)						窒化条件
		RT	200	300	400	500	600	
固定片 (18Cr-10Ni-Cb鋼)	真空	○	○	○	○	×	—	520°C×8時間 →55°C×52時間
	アルゴン	—	○	○	○	▽	×	530°C×100時間
可動片 (19Cr-10Ni-3W-Cb鋼)	蒸気	—	○	○	▽	▽	▽	530°C×100時間
	真空	○	○	▽	⊗	×	—	520°C×8時間 →600°C×52時間

注: ○ 良好 ▽ 微小痕 ⊗ かじり × 融着

試験結果が他の場合に比べてすぐれている反面、真空中では悪い結果を示すことが知られた。蒸気中では600°Cにおいても摩耗面には微少な摩耗痕を生ずるのみであるが、これは高温で生成する酸化膜が潤滑的作用をなし摩擦係数を減少させる効果があるためと考えられ、実際の弁棒の作動状況を定性的に推定することが可能となった。また現在の蒸気条件の下ではかなりの耐摩耗性を有することが確認されたことは有意義である。

6. 結 言

- (1) オーステナイト鋼の窒化に当たっては十分な前処理を行なえば十分にその目的を達することができる。
 - (2) 窒化温度525または550°C, 窒化時間50~100時間, NH₃ガス分解度20~30%の条件によりかたさHv 900以上, 深さ約0.2mmの窒化層を得ることができる。
 - (3) 窒化層の深さは地の組織によって異なり溶体化処理による均一なオーステナイトの方が時効したものよりも深くなる傾向がある。
 - (4) 2段窒化法を採用した結果, 適正な条件を選べば表面の白色層をほとんど生ずることなく有効な窒化層の深さを増すことが可能である。
 - (5) 窒化オーステナイト鋼の高温摩耗特性はふん囲気によって非常に異なり, 真空中では500°Cですでに融着摩耗を生ずるが, 飽和蒸気中においては600°Cにおいても良好な耐摩耗性を示す。これは酸化膜の潤滑作用によるものと考えられる。
- 終わりにあたり種々ご指導を賜った日立製作所日立工場綿森副工場長, 日立研究所三浦所長および小野部長ならびに実験にご協力された阿部允, 阿部孝男両君に深く感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) 高瀬, 浅村, 山中: 大阪工業奨励館報告, 17 & 18 (1957)
- (2) 増田: ステンレス, 6, 47 (1960)
- (3) K. Anderson: Argonne National Lab. Rep., ANL-5192 (1954)
- (4) C. F. Floe: Metal Progress., 50, 1219 (1946)
- (5) M. φ. Alekseenko, A. G. Andreeba: Stal., 19, 78 (1959) No. 1
- (6) A. Tayler: X-ray Metallography., 555 (1961)
- (7) R. Rawlings: J'I Iron & Steel Inst., 184, 302 (1956)
- (8) J. Pearson: J'I Iron & Steel Inst., 175, 52 (1953)
- (9) 錦織: 電気製鋼 10, 305 (昭9)
- (10) B. Jones: J'I Iron & Steel Inst. Carn. Mem., 22, 51 (1933)
- (11) 鋼の表面硬化: 新制金属講座(昭31, 日本金属学会)
- (12) A. Fry: Stahl u. Eisen., 43, 127 (1923)
- (13) 山口他: 科学研究所報告 25, 156 (昭24)
- (14) 山口他: 科学研究所報告 25, 290 (昭24)
- (15) 河上: 金属理化学上巻(昭21)
- (16) C. F. Floe: Metal Rrogress., 50, 1219 (1946)
- (17) C. F. Floe: ibid
- (18) M. B. Bever: Casehardening of Steel by Nitriding., ASM (1954)
- (19) V. T. Malcolm: J'I of Metals., 2, 188 (1950)
- (20) R. L. Chenault: Metal Progress., 63, 97 (1953)