

Studies on distortions in nitrided steel cylinders using computer simulation

Kyozo Arimoto*

Arimotech Ltd.,

4-3-2-701 Habucho, Kishiwada,

Osaka, 596-0825, Japan

Fax: +81-72-428-0272

E-mail: kyozo_arimoto@arimotech.com

*Corresponding author

Fumiaki Ikuta

NETUREN Co., Ltd.,

7-4-10, Tamura, Hiratsuka-shi,

Kanagawa, 254-0013, Japan

Fax: +81-463-55-1460

E-mail: f-ikuta@k-neturen.co.jp

Shigeru Yamanaka

Maruemu Works Co., Ltd., 4-7-12, Nozaki, Daito,

Osaka, 574-0015, Japan

Fax: +81-72-863-0166

E-mail: yamanaka@maruemu.co.jp

Abstract: Gas nitriding is well established as a suitable process for realising low distortion in precision parts under optimal conditions. However, efforts for optimising the distortions by trial and error, which are not avoidable, have been repeated over many years. A software tool based on the finite element method is developed by use of the latest models of nitriding for resolving the problems, which was applied to the nitrided austenitic stainless steels specimens. In this study, distortions in nitrided steel cylinders, which were measured systematically in 1930s, were investigated using the tool for understanding their tendencies derived from different conditions. The fruits will be used for enhancing the tool by additional validations, and applying finally to distortion problems in practical parts.

ガス窒化は、最適な条件下で精密部品の低ゆがみを実現する適切なプロセスとして確立されている。しかし、避けられないゆがみを最適化するため、試行錯誤による

努力が長年繰り返されてきた。最新の窒化モデルを用いて有限要素法に基づくソフトウェアツールが開発され、窒化処理されたオーステナイト系ステンレス鋼の試料に適用された。本研究では、1930年代に体系的に測定された窒化鋼円柱ゆがみの異なる条件での傾向を把握するため、このツールを用いて調査した。得られた成果は、ツールの妥当性確認の追加による機能向上への活用、そして最終的には実製品におけるゆがみ問題への適用を目指している。

Keywords: distortion; residual stress; nitriding; simulation.

Reference to this paper should be made as follows: Arimoto, K., Ikuta, F. and Yamanaka, S. ‘Studies on distortions in nitrided steel cylinders using computer simulation’, *Int. J. Microstructure and Materials Properties*, Published Online: August 15, 2012, pp 353-366.

Biographical notes: Kyoza Arimoto is a Consultant at Arimotech Ltd. He has been working on heat treatment simulation for about 20 years and was involved in developing a commercial code that is used worldwide. He has published over 35 articles on heat treating simulation.

Fumiaki Ikuta is a General Manager of Technical Headquarters of NETUREN Co., LTD., Tokyo, Japan. He has been engaged in research on the induction heat treating technologies and working on heat treatment simulation for about 20 years.

Shigeru Yamanaka is a Director of New Product Development Department of Maruemu Works Co., Ltd., Osaka, Japan. He has been engaged in research on the metal working processes and heat treatment in precision engineering. He was involved in the study on the distortion mechanism of carburised quenching parts in 1998–2001.

1 Introduction

Gas nitriding has been used over many years for precise machine parts, because it achieves comparatively small distortions. Numerous studies on phenomena due to nitriding have been performed to enhance and optimise this process in this period. For example, experimental works to find hardness and microstructure distributions in compound and diffusion layers after nitriding have been executed routinely under various conditions. However, a few reports on its distortion, which were systematically investigated after the process developing stage, were published as far as authors know.

ガス窒化は、比較的ゆがみが少ないため、長年精密機械部品の製造プロセスとして用いられてきた。この間、本プロセスの向上・最適化のため、窒化現象に対する数多くの研究が行われてきた。たとえば、窒化後の化合物層および拡散層における硬さとミクロ組織の分布を明らかにするための実験的検討が、さまざまな条件下においてたゆまず実施されてきた。しかし、著者らが知る限り、プロセス開発段階以降、ゆが

みを体系的に調査した報告はほとんど存在しない。

In recent years, theoretical studies on compound layer growths, nitride precipitations and nitrogen diffusions have been performed by the finite difference method for low alloy steels (Sun and Bell, 1997), Fe-Cr alloys (Schacherl et al., 2004), austenitic stainless steel (Christiansen and Somers, 2006), and so on. On the other hand, simulation works for residual stresses in nitrided steels were limited (Daves and Fischer, 1994; Kolozsvary, 2002; Arimoto et al, 2008). As for distortions, a bending due to the expanded austenite in a stainless steel plate during nitriding was simulated by the authors (Arimoto et al., 2008) using the finite element analysis, considering not only diffusion but also stress-strain phenomena.

近年、低合金鋼 (Sun and Bell, 1997), Fe-Cr 合金 (Schacherl et al., 2004), オーステナイト系ステンレス鋼 (Christiansen and Somers, 2006) などにおいて、有限差分法を用いた化合物層成長、窒化物析出、窒素拡散に関する理論的研究が行われてきた。一方、窒化鋼の残留応力に関するシミュレーション研究は限定的であった (Daves and Fischer, 1994 ; Kolozsvary, 2002 ; Arimoto et al, 2008)。ゆがみに関しては、窒化処理中のステンレス鋼板におけるオーステナイトの膨張による曲げ変形を、拡散だけでなく応力-ひずみ現象も考慮した有限要素解析により、著者ら (Arimoto et al., 2008) がシミュレーションした。

In this study, authors' simulation tool was expanded for low-alloy steels, and applied to a research on distortions in nitrided steel cylinders with different diameters, which were experimented by Mailänder (1936). Our work studied if trends of the simulated and measured results are identical, and also why the distortion and residual stresses were generated, by examining the findings.

本研究では、著者らのシミュレーションツールを低合金鋼に拡張し、Mailänder (1936) が実験した異なる直径の窒化鋼円柱におけるゆがみに関する研究に適用した。そして、シミュレーション結果と測定結果の傾向が一致するかどうかを検証し、さらにゆがみと残留応力が生成する理由を結果の分析を通じて明らかにした。

In this paper, experimental studies on distortions in nitrided steels from 1920's to 1940's are reviewed, since these include the fundamental information on the problems. Next, the theory and implementation of our simulation based on the finite element method are described briefly, including the model of expansion due to nitride precipitations. Finally, simulated results for the Mailänder's experiments are expressed, and also its origin of the distortions and residual stresses in the nitrided steel cylinders is explained using the simulated strain distributions.

本論文では、1920 年代から 1940 年代にかけて行われた窒化鋼のゆがみに関する実験的研究をレビューする。これらの研究には、問題の根本に関する情報が含まれているためである。次に、有限要素法に基づく当研究のシミュレーションの理論と実装を簡潔に説明する。これには、窒化物析出による膨張モデルも含まれる。最後に、Mailänder の実験結果のシミュレーション結果を示し、窒化鋼の円柱におけるゆがみ

と残留応力の起源を，シミュレーションによるひずみ分布を用いて説明する．

2 Early experimental studies on distortions in gas nitrided steels

Fundamental studies on the distortions in gas nitrided steels were reported in the early intensive development period of nitriding process, which were experimented systematically. Here, these initial researches carried out from 1920's to 1940's are outlined for understanding their basic problems clearly.

窒化処理に関する初期の集中的な開発の期間には，ガス窒化鋼のゆがみに関する基礎的な研究が報告されており，そこでは体系的に実験が実施されている．本稿では，1920年代から1940年代にかけて行われたこれらの初期の研究について，その基本的な問題を明確に理解するために概説する．

An effect of temperature on the distortion was studied experimentally by Hommerberg and Walsted (1929), based on measurements of diameter and length changes in Al-Cr steel cylinders, 17.8 mm in diameter and 147 mm in length, nitrided for 48 h at 6 temperature levels between 480 and 705 °C. On the other hand, a contribution of a hollow in nitrided Al-Cr-Mo steel cylinders to the distortion was examined by Cunningham and Ashbury (1931). They also reported bending curvatures in steel plates nitrided on their single side. Kontorowitsch and Motzalkin (1936) studied effects of different diameters in cylinders with and without a hollow to the distortions.

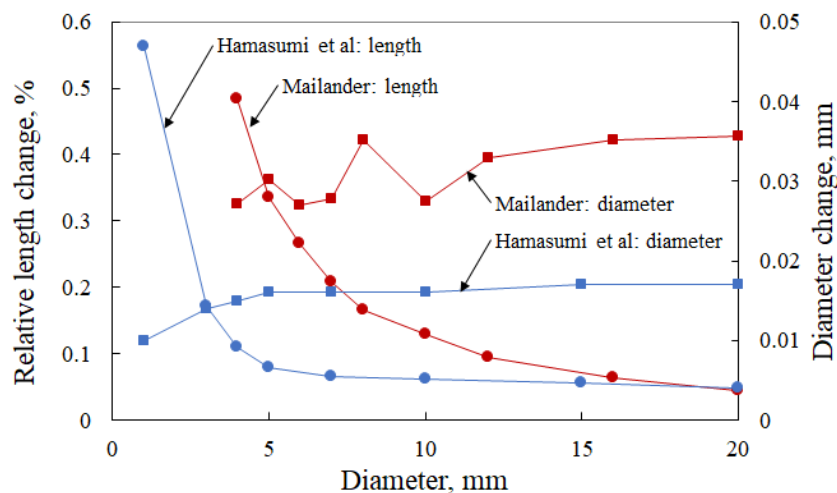
温度がゆがみに与える影響は，Hommerberg と Walsted (1929) によって実験的に研究された．これは，直径 17.8 mm，長さ 147 mm の Al-Cr 鋼製円柱の直径と長さの変化を測定した結果に基づいている．これらの円柱は，480°Cから 705°Cの 6 段階の温度レベルで 48 時間窒化処理された．一方，Cunningham と Ashbury (1931) は，窒化処理された Al-Cr-Mo 鋼製円柱における中空部がゆがみに与える影響を調査した．彼らは，片面のみ窒化処理された鋼板の曲がりの曲率についても報告している．Kontorowitsch と Motzalkin (1936) は，中空部の有無と異なる直径がゆがみに与える影響を，円柱を用いて研究した．

An influence of different diameters on the distortion was examined by Mailänder (1936) based on diameter and length changes in Al-Cr steel cylinders, 120 mm in length and 10 levels of diameter between 4 and 24 mm, nitrided for 96 h at 500 °C, as shown in Figure 1. The length change is expressed as its relative value; the changes are divided by the original length. In his study, the measurements were performed on not only distortions but also residual stresses in the same specimens. The experimental results showed that decreasing diameter induces smaller diameter and larger length changes. This tendency was confirmed by Hamasumi et al. (1943) using Al-Cr-Mo-Ni-V steel cylinders, 95 mm in length and 8 levels of diameter between 1 and 20 mm, nitrided for 50 h at 500 °C,

which is depicted as shown in Figure 1.

Mailänder (1936) によって、異なる直径がゆがみに与える影響が、Al-Cr 鋼の円柱（長さ 120 mm，直径 4～24 mm の 10 段階）を 500 °C で 96 時間窒化処理した後の直径と長さの変化に基づいて、図 1 に示すように検討された。長さの変化は相対値、元の長さで割った値で示されている。この研究では、同じ試料においてゆがみだけでなく残留応力も測定された。実験結果は、試験片直径の低下が直径の減少と長さの増加を招くことを示した。この傾向は、濱住ら（1943）が Al-Cr-Mo-Ni-V 鋼の円柱（長さ 95 mm，直径 8 段階：1～20 mm）を 500 °C で 50 時間窒化処理した結果でも確認されており、こちらも図 1 に示されている。

Figure 1 Influence of different diameters on dimensional changes in nitrided cylinders



An effect of nitriding time on the distortion was studied by Nagasawa (1940) based on measuring diameter changes in Al-Cr-Mo steel cylinders, 25, 50 and 75 mm in diameter, nitrided for 20, 40, 60, 80 and 100 h at 530 °C. These measurements showed the different diameters did not affect on the diameter changes, which was roughly proportional to the nitrided depth. Although the Mailänder's report does not include measured values for more than 24 mm in diameter (Mailänder, 1936), his experiments suggest Nagasawa's results. In addition, distortion characteristics and its optimisation for practical parts, for example slide valves, oil seal rings and cylinder barrels, were described by Nagasawa.

窒化時間によるゆがみへの影響は、長澤（1940）により、直径 25, 50, 75 mm の Al-Cr-Mo 鋼製円柱を 530 °C で 20, 40, 60, 80, 100 時間窒化処理し、その後の直径の変化を測定することで研究された。これらの測定結果から、試験片直径の違いは直径の変化に影響を与えず、その変化は窒化深さにほぼ比例することが示された。

Mailänder の報告（1936 年）には直径 24 mm を超える測定値は含まれていないが、彼の実験結果は長澤の結果を支持している。さらに、長澤はスライドバルブ、オイルシールリング、円柱バレルなどの実用部品におけるゆがみ特性とその最適化について記述している。

3 Theory and implementation of nitriding simulation

3.1 Fundamental equations on diffusion, precipitation, stress-strain and distortion

Nitrogen diffusion phenomena accompanying nitride precipitations in steels can be expressed by the partial differential equation on the nitrogen concentration C (Crank, 1975):

鋼中の窒化物析出を伴う窒素拡散現象は、窒素濃度 C に関する偏微分方程式で表すことができる (Crank, 1975) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \frac{\partial C^p}{\partial t} \quad (1)$$

where D is the diffusivity of nitrogen, generally depends on phases, temperature and nitrogen concentration during nitriding. The term $\partial C^p / \partial t$ in equation (1) is the concentration change rate of nitrogen absorbed from matrix to nitride during its precipitation. Equation (1) needs boundary conditions which are defined by specifying mass fluxes or concentrations at the surfaces, or by describing a model with the mass transfer coefficient (Rozendaal et al., 1983; Grabke, 1994).

ここで、 D は窒素の拡散率であり、一般に窒化処理中の相、温度、および窒素濃度に依存する。式(1)における $\partial C^p / \partial t$ は、窒化物の析出中、マトリックスから窒化物へ吸収される窒素濃度の変化率である。式(1)には境界条件が必要であり、これには表面における質量流量または濃度を指定するか、物質移動係数を用いたモデルで記述することで定義される (Rozendaal et al., 1983; Grabke, 1994)。

When a nitride M_xN_y in a diffusion zone is precipitated from a specific alloy element, M , for example Cr, Ti, V and Al, and nitrogen, N, its behaviour can be modelled by using the equation (Pearson and Ende, 1953; Sun and Bell, 1997):

拡散領域内の窒化物 M_xN_y が、特定の合金元素 M (たとえば Cr, Ti, V, Al) と窒素 N から析出する場合、その挙動は次の式を用いてモデル化できる (Pearson and Ende, 1953; Sun and Bell, 1997) :

$$K_{M_xN_y} = [M]^x [N]^y \quad (2)$$

where $[M]$ and $[N]$ are concentrations corresponding to elements, M and N , respectively, x and y

represent stoichiometric coefficients, and $K_{M_xN_y}$ shows the solubility product constant of this precipitation. When two or more nitrides satisfy equation (2) concurrently, the one with the highest value of the ratio, $[M]^x[N]^y/K_{M_xN_y}$, should be precipitated first, and then the others should be followed sequentially in this simulation according to the proposed approach (Sun and Bell, 1997).

[M]および[N]は、それぞれ元素 M および N に対応する濃度を表し、 x および y は化学量論係数を表し、 $K_{M_xN_y}$ はこの析出反応の溶解度積定数である。2 つ以上の窒化物

が式(2)を同時に満たす場合、比 $[M]^x[N]^y/K_{M_xN_y}$ の値が最も高いものが最初に析出し、その後、提案されたアプローチ (Sun and Bell, 1997) に従って他のものが順次析出する。

Local volume expansions arise in a microscopic region of nitrided parts, where nitrogen atoms diffuse, and also compound layers and nitrides are produced. As a result, elastic, plastic and creep deformations are induced there. Since these deformations are interpreted as strains macroscopically using the continuum mechanics, at any point in a part during nitriding, total strain ${}^t\varepsilon_{ij}$ produced at the time t is defined as the addition of various strains, as shown:

局所的な体積膨張は、窒化処理された部品の微小領域において、窒素原子が拡散し、化合物層や窒化物が形成される際に生じる。そして、この領域には弾性変形、塑性変形、およびクリープ変形が誘起する。これらの変形は、連続体力学の観点からマクロ的にひずみとして表現されるため、窒化処理中の部品の任意の点において、時刻 t における全ひずみ ${}^t\varepsilon_{ij}$ は、以下の式に示すように、各種のひずみの合計として定義される：

$${}^t\varepsilon_{ij} = {}^t\varepsilon_{ij}^E + {}^t\varepsilon_{ij}^{TH} + {}^t\varepsilon_{ij}^D + {}^t\varepsilon_{ij}^{TR} + {}^t\varepsilon_{ij}^P + {}^t\varepsilon_{ij}^{TP} + {}^t\varepsilon_{ij}^C \quad (3)$$

where ${}^t\varepsilon_{ij}^E$, ${}^t\varepsilon_{ij}^{TH}$, ${}^t\varepsilon_{ij}^D$, ${}^t\varepsilon_{ij}^{TR}$, ${}^t\varepsilon_{ij}^P$, ${}^t\varepsilon_{ij}^{TP}$ and ${}^t\varepsilon_{ij}^C$ are the elastic, thermal, diffusion, phase transformation, plastic, transformation plastic and creep strains, respectively (Arimoto et al., 2006). Equation (3) is derived based on the assumption that displacements and strains are infinitesimally small. The diffusion strain ${}^t\varepsilon_{ij}^D$ in equation (3) is defined as a term for describing the lattice expansion due to diffused atoms macroscopically, was disregarded since lesser than phase

transformation strain ${}^t\varepsilon_{ij}^{TR}$ by nitride precipitations in this study. So far, creep strain ${}^t\varepsilon_{ij}^C$ (Buchhagen and Bell, 1996; Kolozsvary, 2002) and also transformation plastic strains, ${}^t\varepsilon_{ij}^{TP}$ (Daves and Fischer, 1994) have been considered to simulate residual stresses in nitrided specimens.

ここに ${}^t\varepsilon_{ij}^E$, ${}^t\varepsilon_{ij}^{TH}$, ${}^t\varepsilon_{ij}^D$, ${}^t\varepsilon_{ij}^{TR}$, ${}^t\varepsilon_{ij}^P$, ${}^t\varepsilon_{ij}^{TP}$ および ${}^t\varepsilon_{ij}^C$ は、それぞれ弾性、熱、拡散、相変態、塑性、変態塑性、およびクリープのひずみを表す (Arimoto et al., 2006). 式(3)は、変位とひずみが無限小であると仮定して導かれた。式(3)における拡散ひずみ ${}^t\varepsilon_{ij}^D$ は、拡散した原子による格子膨張をマクロ的に記述するすることで定義されたが、本研究では窒化物析出による相変態ひずみよりも小さいために無視された。これまで、窒化試験片の残留応力をシミュレーションするため、クリープひずみ (Buchhagen and Bell, 1996; Kolozsvary, 2002) および変形塑性ひずみ (Daves and Fischer, 1994) が考慮されてきた。

The strains in the right-hand side of equation (3), except the elastic strain, are obtained by time integration from an initial state to the time t , as follows:

式(3)の右辺のひずみ (弾性ひずみを除く) は、初期状態から時間 t までの時間積分により次のように求まる：

$${}^t\varepsilon_{ij}^K = \int_0^t {}^\tau\dot{\varepsilon}_{ij}^K d\tau, \quad K = TH, D, TR, P, TP \text{ and } C \quad (4)$$

where ${}^t\varepsilon_{ij}^K$ expresses the strain rate corresponding to each kind of strain, which is modelled by conventional procedures (Bathe, 1996; Arimoto et al., 2006).

ここで ${}^t\varepsilon_{ij}^K$ は、各種類のひずみに対応するひずみ速度を表し、従来の方法 (Bathe, 1996; Arimoto et al., 2006) によってモデル化されている。

The transformation plastic strain ε_{ij}^{TP} during transformation from phase I to J in this study is expressed as follows:

本研究において、相 I から J への相転移に伴う塑性ひずみは、以下の式で表される。

$$\varepsilon_{ij}^{TP} = \frac{3}{2} K_{IJ} h(\xi_{IJ}) s_{ij}, \quad (5)$$

where K_{IJ} and s_{ij} are the transformation plastic coefficient and the deviatoric stress, respectively.

$h(\xi_{IJ})$ is the contribution from the transformation progress to the transformation plastic strain. For

example, the following empirical equation can be used (Fischer et al. 1996).

ここで、 K_{IJ} および s_{ij} は、それぞれ変形塑性係数と偏差応力である。 $h(\xi_{IJ})$ は、相変態の進展からの変態塑性ひずみへの寄与を表す。たとえば、以下の経験式が使用できる (Fischer et al. 1996)。

$$h(\xi_{IJ}) = (2 - \xi_{IJ})\xi_{IJ}. \quad (6)$$

The expansion coefficient of mixture due to precipitation and the volume fraction of each phase are derived from their density. The density data of steels including dispersed nitrides, MN, can be estimated using the same approach as for the ferrite and cementite mixture described in the literature (Jablonka et al., 1991):

析出による複合物の膨張係数と各相の体積分率は、それぞれの密度から導出される。分散した窒化物を含む鋼の密度データは、既報 (Jablonka et al., 1991) で説明されているフェライトとセメンタイトの複合物と同様の手法を用いて推定することができる。

$$\frac{1}{\rho_{m+MN}} = f_m \frac{1}{\rho_m} + f_{MN} \frac{1}{\rho_{MN}} \quad (7)$$

where ρ_{m+MN} , ρ_m and ρ_{MN} are the densities of mixture, matrix and nitride MN, respectively. Also f_m and f_{MN} are the mass fractions of matrix and nitride, respectively.

ここに ρ_{m+MN} , ρ_m および ρ_{MN} は、それぞれ複合物、マトリックス、および窒化物 MN の密度を表す。また、 f_m および f_{MN} は、それぞれマトリックスと窒化物の質量分率である。

3.2 Implementation of the simulation based on the finite element method

The finite element method has been used to solve numerically the partial differential equations of physical phenomena, for example, diffusion, heat transfer and stress/strain behaviours (Bathe, 1996). Using this method, the diffusion equation of equation (1) is transformed to the unsteady non-linear equilibrium equation in the matrix and vector notations based on the configurations at time t and $t + \Delta t$:

有限要素法は、拡散、伝熱、応力/ひずみ挙動などの物理現象の偏微分方程式を数値的に解くために用いられてきた (Bathe, 1996)。この方法を用いると、式 (1) の拡散方程式は、時間 t と $t + \Delta t$ における配置に基づいて、行列とベクトルの表記法で表された非定常非線形平衡方程式に変換される：

$$\mathbf{D}^{t+\Delta t} \dot{\mathbf{C}} + {}^t\mathbf{K} \mathbf{C} = {}^{t+\Delta t}\mathbf{Q} - {}^t\mathbf{F} \quad (8)$$

where \mathbf{D} : diffusion capacity matrix, ${}^t\mathbf{K}$: diffusion matrix, ${}^{t+\Delta t}\mathbf{Q}$: diffusion flow vector, ${}^t\mathbf{F}$: diffusion flow vector equivalent to the element flows, ${}^{t+\Delta t}\dot{\mathbf{C}}$: concentration rate vector, \mathbf{C} : increments of concentration from t to $t+\Delta t$. The effects of the term $\partial C^p / \partial t$ in equation (1), which relate to nitride precipitations, are included in the diffusion flow vector ${}^{t+\Delta t}\mathbf{Q}$.

ここで \mathbf{D} : 拡散容量行列, ${}^t\mathbf{K}$: 拡散行列, ${}^{t+\Delta t}\mathbf{Q}$: 拡散流ベクトル, ${}^t\mathbf{F}$: 要素流に相当する拡散流ベクトル, ${}^{t+\Delta t}\dot{\mathbf{C}}$: 濃度変化率ベクトル, \mathbf{C} : t から $t+\Delta t$ までの濃度変化量である. 式(1)における $\partial C^p / \partial t$ 項の効果(窒化物析出に関連するもの)は, 拡散流ベクトル ${}^{t+\Delta t}\mathbf{Q}$ に含まれている.

Regarding heat transfer and stress/strain behaviours, similar equilibrium equations to equation (8) are established, where the forms of matrix and vector correspond to temperature and displacement, respectively.

伝熱および応力/ひずみ挙動に関しても, 式(8)と類似の平衡式が導出される. その際には, 行列とベクトルの形式はそれぞれ温度と変位に対応するものとなる.

Nitriding processes are simulated by using diffusion, heat transfer, and stress/strain analysis modules, and also nitride precipitation model. In each time step, the diffusion/precipitation and heat transfer/stress-strain analyses are performed sequentially. By applying the mixture law, characteristics data concerning the physical phenomena are estimated simultaneously based on the predicted volume fractions and the inherent data of each phase (Arimoto et al., 2008).

窒化プロセスは, 拡散, 伝熱, 応力/ひずみ解析モジュールおよび窒化物析出モデルを用いてシミュレーションがなされる. 各時間ステップにおいて, 拡散/析出解析と伝熱/応力ひずみ解析が順次実行される. 複合則を適用することにより, 予測された体積分率と各相の固有データに基づいて, 物理現象に関する特性データが同時に推定される (Arimoto et al., 2008).

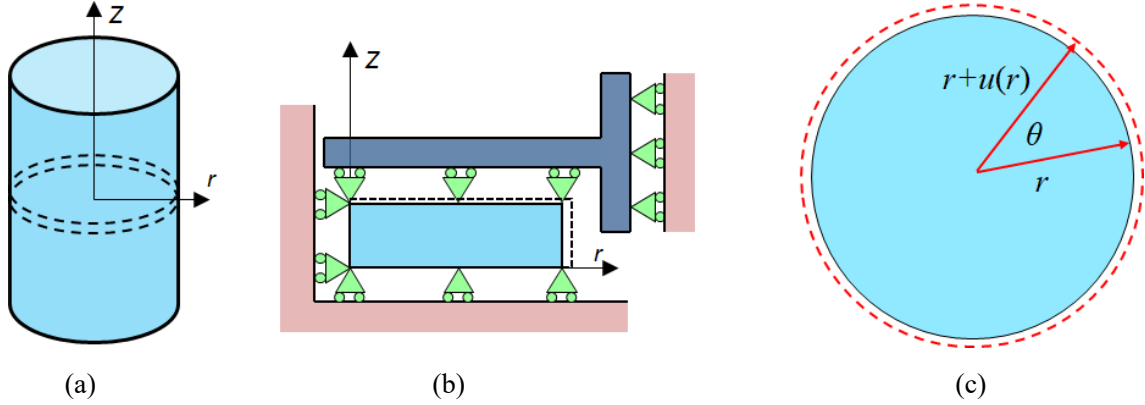
4 Studies on distortions in nitrided steel cylinders

4.1 Simulation conditions of nitrided cylinders

Mailänder (1936) clarified the effect of different diameters on length and diameter changes in nitrided cylinders. In this study, his experimental result is validated and explained using our simulation. Here, a finite element model and characteristics data used in this study are described.

Mailänder (1936) は, 窒化处理された円柱において, 直径が異なることが長さおよび直径の変化に与える影響を見出した. 本研究では, この実験結果に対する当研究のシミュレーションの妥当性確認とその現象の解明を実施する. ここでは, 本研究で用いられた有限要素モデルと特性データについて説明する.

Figure 2 Shape maintaining and restraining conditions in model of cylinder, (a) analysing region (b) axial and radial constraint (c) circum and radial constraint



Cr-Al alloy steel cylinders, from 6 to 24 mm in diameter, were modelled as infinitely long objects, since they have a sufficient length of 120 mm. The central sliced region of a cylinder, in Figure 2(a), were described using axisymmetric finite elements. For modelling the cylinders with different diameters from 6 to 24 mm, elements from 129 to 171 were specified along the radial direction in the region, which were finer in the surface part than the core, for considering the steep gradient of nitrogen concentration.

Cr-Al 合金鋼の円柱（直径 6～24 mm）は、十分な長さ（120 mm）を有するため、無限長の物体としてモデル化された。図 2(a)に示す円柱の中央切断領域に、軸対称有限要素が適用された。6 mm から 24 mm の異なる直径を有する円柱のモデル化において、半径方向の領域に 129 から 171 の要素を指定した。表面部に対してコア部よりも細かな要素分割を採用することで、窒素濃度の急峻な勾配を考慮した。

The upper and lower cross-sections of the region are under the condition of maintaining a plane as shown in Figure 2(b). A sector in the cross-section must keep not only its shape but its central angle as shown in Figure 2(c). The temperature of the model is maintained for 96 h after increasing uniformly from a room temperature to 500 °C, and then decreased uniformly to the room temperature.

図 2(b)に示すように、領域の上部と下部の断面は平面を維持する条件下にある。断面内のセクターは、図 2(c)に示すように、形状だけでなく中央角も維持しなければならない。モデルの温度は、室温から 500 °C まで均一に上昇させた後に 96 時間保持され、その後室温まで均一に低下させられた。

The initial incubation period was not considered because of the long term nitriding for 96 h and then the surface concentration was set to 0.0554% N, which is an equilibrium value calculated according to the study by Sun and Bell (1997). Precipitation phenomena of CrN and AlN were described by the model shown in equation (2), using the solubility product constants, 0.0012 and 1.5×10^{-8} , respectively. The diffusion coefficient of nitrogen in the steel was set to 9.3×10^{-6} mm²/s

from the literature (Sun and Bell, 1997) after considering the accuracy of the model for treating two or more nitride precipitations concurrently. The γ' phase layer was not included in the finite element model because of being much thinner than the diffusion layer.

初期の潜伏期間は 96 時間の長期窒化処理のために考慮せず、表面濃度は Sun と Bell (1997) の研究に基づいて計算された平衡値の 0.0554 %N に設定された。CrN と AlN の析出現象には式 (2) に示すモデルを適用し、それぞれに溶解度積定数 0.0012 と 1.5×10^{-8} を指定した。鋼中の窒素の拡散率は、Sun と Bell (1997) の報告に基づき、2 種以上の窒化物の析出が同時に発生する場合のモデルの精度を考慮して、 9.3×10^{-6} mm²/s に設定された。 γ' 層は、拡散層よりもはるかに薄いため、有限要素モデルには含めていない。

Although elastic, plastic, and creep phenomena can be considered for the simulation, few material characteristics data of the Al-Cr nitriding steel, 0.3% C, 1.3% Cr, 1.0% Al, depending on the nitrogen concentration, had been published. In this work, therefore, Young's modulus and Poisson's ratio were extracted from the data of ordinary alloy steels (Date, 1969). Creep phenomena were expressed using the equation for its first stage:

弾性、塑性、およびクリープ現象はシミュレーションの対象として考慮可能であるが、窒化 Al 鋼 (0.3% C, 1.3% Cr, 1.0% Al) に関する窒素濃度依存性の材料特性データはほとんど公表されていない。したがって、本研究では、ヤング率とポアソン比を通常の合金鋼のデータ (Date, 1969) から抽出した。クリープ現象については、その第一段階の式：

$$\varepsilon^C = k \sigma^n t^m \quad (9)$$

where the parameters k , n and m were set to 1×10^{-11} , 2.0 and 0.62, respectively, under the units of MPa, s and mm/mm for stress, time and strain, respectively, by trial and error, based on the data from the literature (Odqvist and Hult, 1962). An incremental creep strain at each step was calculated by the strain hardening procedure in the system (Bathe, 1996). Plastic behaviour during nitriding was disregarded in this simulation, because of the simplicity and the unknown information during nitriding. On the other hand, the transformation plasticity was considered by a model including its coefficient of 1.0×10^{-4} MPa⁻¹.

を用いて表現した。ここで、パラメータ k , n , および m は、応力、時間、ひずみに対し、単位 MPa, s, mm/mm を用い、既報 (Odqvist and Hult, 1962) にあるデータに基づいて試行錯誤により、それぞれ 1×10^{-11} , 2.0, および 0.62 に設定された。各ステップにおけるクリープひずみ増分は、システム内のひずみ硬化手順 (Bathe, 1996) により計算された。窒化処理中の塑性挙動は、単純化および窒化処理中では未知の情報であるため、このシミュレーションでは無視された。一方、変態塑性はその係数 1.0×10^{-4} MPa⁻¹ を用いたモデルにより考慮された。

Expansion coefficients due to the precipitations were estimated from the density differences

between matrix and mixtures. The density values of ferrite, CrN and AlN were set to 7,870, 6,100 and 3,260 kg/m³, respectively, from the literature (Keller, 1969), for calculating the density of mixture by equation (7).

析出による膨張係数は、マトリックスと複合物の密度から推定された。フェライト、CrN、AlN の密度値は、既報 (Keller, 1969) に基づき、それぞれ 7,870, 6,100, 3,260 kg/m³ に設定した。複合物の密度は式 (7) を用いて計算した。

4.2 Distribution changes of nitrogen concentration, stress and strains

Mailänder (1936) measured length and diameter changes in the nitrided cylinders with ten different diameters from 4 to 24 mm, and averaged residual stresses in the layer from the surface to 0.3 mm in depth and the core in these without the 4 and 5 mm diameters. As for only the 16 mm diameter cylinder, its stress distribution was described.

Mailänder (1936) は、4 mm から 24 mm までの 10 種類の異なる直径を有する円柱に対し、窒化処理前後の長さおよび直径の変化の測定値、および表面から 0.3 mm の深さまでの層における残留応力を平均化して示した。同時に、円柱のコア部の残留応力 (4 mm および 5 mm 直径を除く) を測定して示した。16 mm の直径を有する円柱については、その応力分布の状況が報告されている。

Here simulated results of the 6 and 16 mm cylinder are shown as examples for identifying the influence of different diameters, although simulation was applied to the cylinders with 10 different diameters. The effects of the different diameters on the distortions and residual stresses are summarised in the next section.

ここでは、直径の違いによる影響を特定するため、6 mm と 16 mm の円柱のシミュレーション結果を示す。なお、シミュレーションは 10 種類の異なる直径を持つ円柱に適用されている。直径の違いがゆがみと残留応力に与える影響については、次の節に要約している。

Simulated distribution changes of nitrogen concentration in matrix, CrN and AlN in only the 16 mm diameter cylinder are shown in Figure 3, since these in the 6 mm diameter cylinder have almost the same shapes as the 16 mm. The depth of the diffusion layer after 96 h can be estimated as 0.65 mm, which corresponds to the reported experimental value (Mailänder, 1936), based on the simulated concentration distributions.

図 3 には、16 mm 径円柱の表面近くにおけるマトリックス、CrN、および AlN の窒素濃度分布の変化を示す。なお、6 mm 径の円柱における分布は 16 mm 径のそれとほぼ同じ形状となる。96 時間後の拡散層深さは、シミュレーションによる濃度分布に基づいて 0.65 mm と推定されたが、これは Mailänder (1936) が報告した実験値と一致している。

Figure 3 Distribution changes of simulated nitrogen concentration near surface, (a) matrix (b) CrN (c) AlN

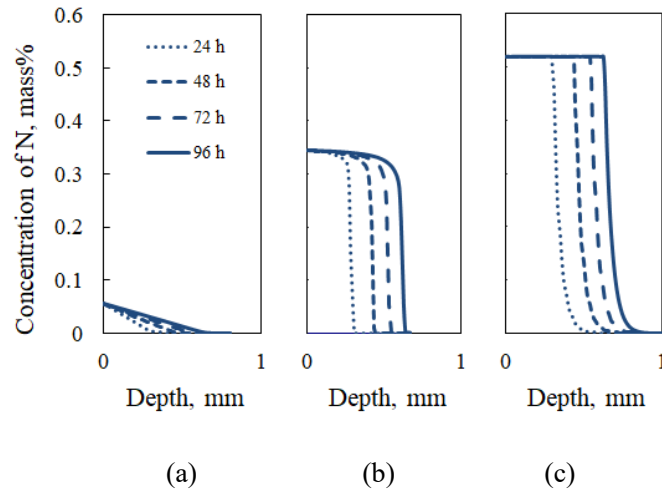


Figure 4 includes simulated distributions of axial residual stress in the 6 and 16 mm diameter cylinders after 96 h in the direction from the surface to the centre. The distributions become flat in the core of cylinder. The peak of the compressive stress moves from the surface to the inside during the process, however these shape changes are not depicted here.

図 4 には、6 mm および 16 mm の直径を有する円柱における 96 時間後の軸方向残留応力の分布（表面から中心方向へ）のシミュレーション結果が示されている。この分布は円柱の中心部では平坦化している。圧縮応力のピークはプロセス中に表面から内部へ移動するが、この形状の変化についてはここでは示されていない。

The stepwise distribution of residual stress in the 16 mm diameter, measured by Mailänder (1936), is shown in Figure 4, which was estimated from the length changes after the 0.6 and 1.2 mm reductions in diameter during the measurement. Discrepancies between the simulated and measured stress distributions can be seen especially near the surface.

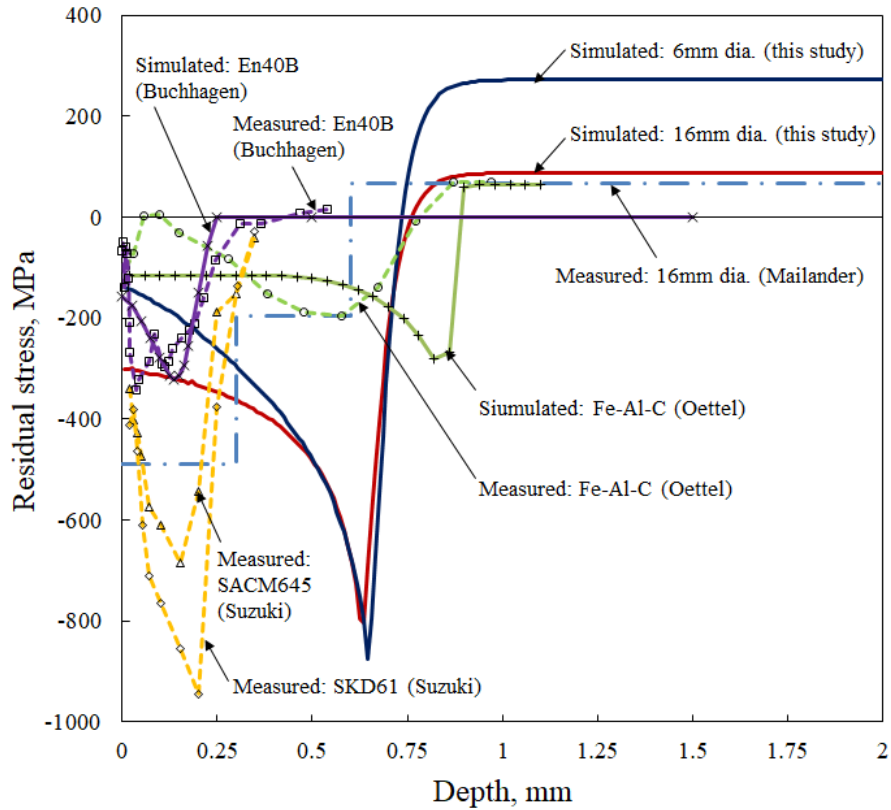
図 4 には、Mailänder（1936）によって測定された 16 mm 径円柱での残留応力の階段状分布が示されている。この分布は、測定中に直径を 0.6 mm および 1.2 mm 減少させた後の長さ変化から推定された。シミュレーションと測定された応力分布は、表面付近で特にその相違が顕著に観察される。

Other simulated and measured residual stress distributions are included in Figure 4 for references. Qettel's results were derived from the nitrided FeAlC alloy with 0.6%Al and 0.15%C, 590 °C, for 36 h (Kolozsvary, 2002). Simulated and measured distributions in the En 40B specimens, plasma nitrided at 560 °C for 10 h (Buchhagen and Bell, 1996) and measured results in the SACM645 and SKD61 steels nitrided at 520 °C for 60 h (Suzuki and Naito, 1995) are also shown. The latest results in Figure 4 depict that the residual stress distributions after long term nitriding show their maximum

compressive stress point are at inside.

図 4 には、参考のために他のシミュレーションと測定から得られた残留応力分布が含まれている。Qettel の結果は、0.6%Al および 0.15%C を含む窒化 Fe-Al-C 合金（590 °C、36 時間）で出現した（Kolozsvary, 2002）。さらに En 40B 試料を 560 °C で 10 時間プラズマ窒化処理した場合のシミュレーションと測定結果（Buchhagen and Bell, 1996）、そして SACM645 と SKD61 鋼を 520 °C で 60 時間窒化処理した場合の測定結果（Suzuki and Naito, 1995）も示されている。図 4 における最近の結果は、長期窒化後の残留応力分布では、最大圧縮応力の発生点が内部に存在することを示している。

Figure 4 Distributions of axial residual stresses near surface



Simulated axial, circumferential, and radial components of strains after nitriding in the 6 and 16 mm diameter cylinders are expressed in Figures 5 and 6, respectively. The equilibrium of elastic, phase transformation, transformation plastic, creep and total strains, described by equation (3), is achieved as shown in these figures.

図 5 および図 6 には、それぞれ窒化処理後の 6mm および 16mm 径の円柱における

軸方向, 円周方向, および半径方向のひずみの成分が示されている. これらの図では, 式(3)が示唆する弾性ひずみ, 相変態ひずみ, 変態塑性ひずみ, クリープひずみ, および全ひずみの平衡が確認できる.

Figure 5 Simulated strain distributions after nitriding in the 6 mm diameter cylinder, (a) axial (b) circumferential (c) radial

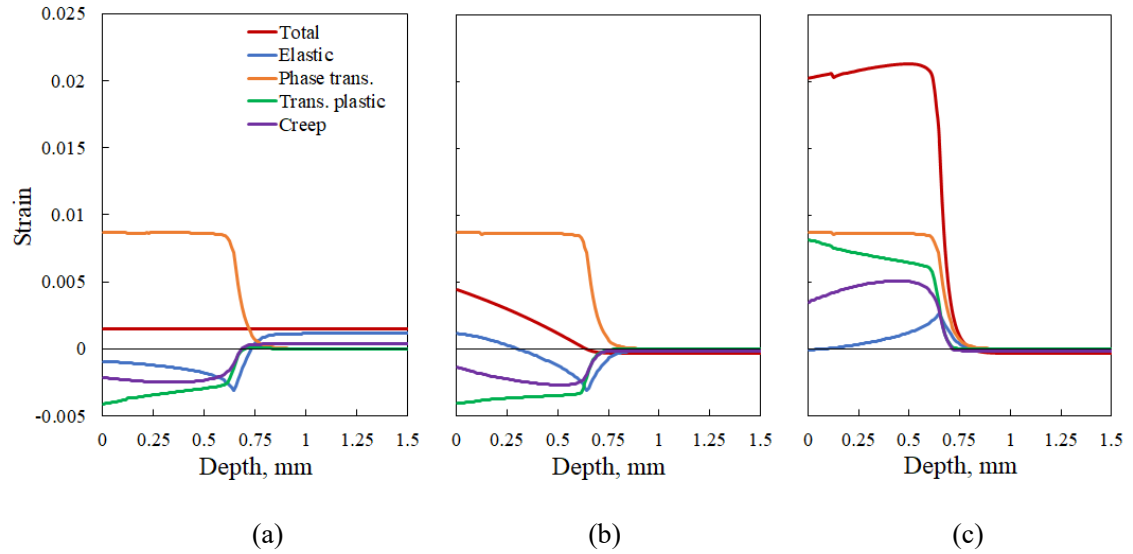
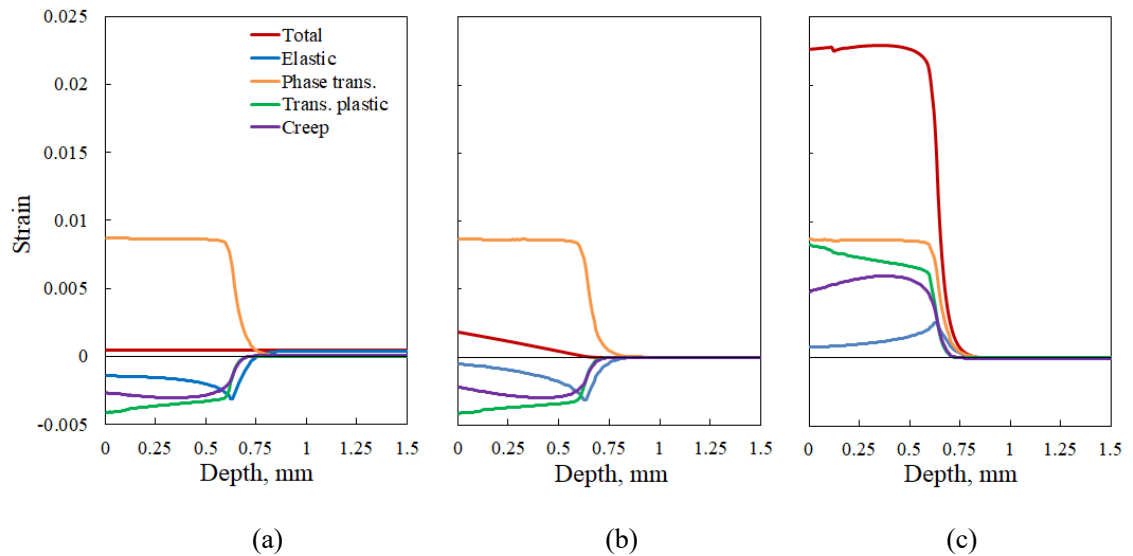


Figure 6 Simulated strain distributions after nitriding in the 16 mm diameter cylinder, (a) axial (b) circumferential (c) radial



The diameter increase corresponds to the radial total strain, which is affected by the elastic and creep strains in the diffusion layer. Figures 5 and 6 show that the depth of diffusion layer is about 0.65

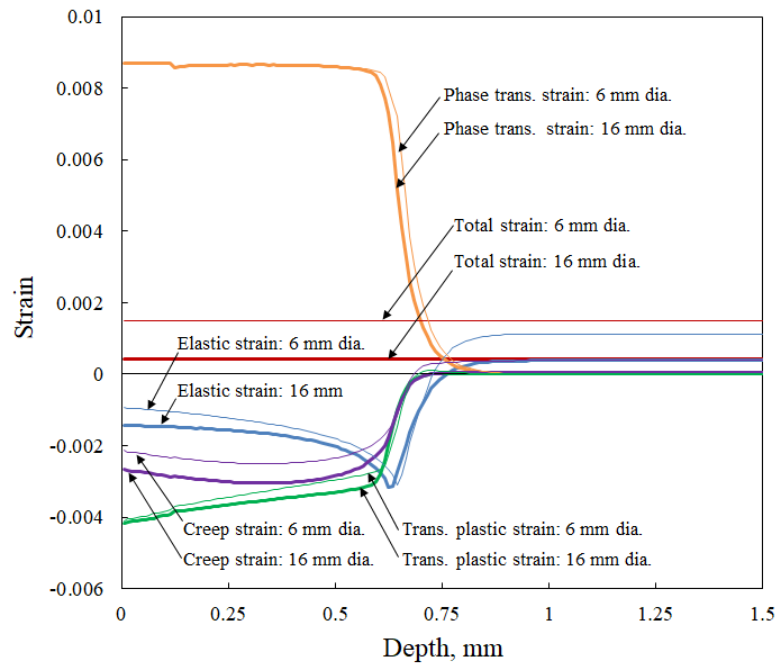
mm in both the cylinders. On the other hand, the averaged total strains are about 0.0205 and 0.023 in the diffusion layer of the 6 and 16 mm diameter cylinders, respectively. Therefore, the radius increase in the 6 mm diameter cylinders is estimated as 0.013 mm, which the diffusion layer, 0.65 mm, times the averaged total strain, 0.0205. In the same way, the radius increase in the 16 mm diameter cylinders is obtained as 0.015 mm. The double of these correspond to the diameter increases. Therefore, it can be found out the diameter increase of the 6 mm diameter cylinder is smaller than the 16 mm. The diameter increase is likely to be affected by the elastic and creep strains in the stressed diffusion layer.

直径の増加は、拡散層における弾性ひずみとクリープひずみの影響を受ける半径方向全ひずみの挙動に対応する。図 5 と図 6 から、両円柱の拡散層の深さは約 0.65 mm であることがわかる。一方、6 mm と 16 mm 径の円柱の拡散層における平均全ひずみは、それぞれ約 0.0205 と 0.023 である。したがって、6 mm 径の円柱における半径の増加は、拡散層の厚さ 0.65 mm に平均全ひずみ 0.0205 を乗じた値である 0.013 mm と推定される。同様の計算により、16 mm 径の円柱における半径の増加は 0.015 mm となる。これらの値の 2 倍が直径の増加に対応する。したがって、6 mm 径円柱の直径の増加量は 16 mm 径の円柱よりも小さいことがわかる。直径の増加は、応力下にある拡散層の弾性ひずみとクリープひずみの影響を受ける可能性が高いと考えられる。

On the other hand, the axial total strain corresponds to the relative length change, which is affected mainly by the elastic and creep strains in the core of stressed cylinder. Figure 7 is created to examine differences of the axial strains in between the 6 and 16 mm diameter cylinders. Axial total strains of the 6 and 16 mm diameters cylinders can be identified as about 0.0015 and 0.0004, respectively, which correspond to the simulated relative length changes. The result depicts the 6 mm diameter cylinder is elongated more than the 16 mm, which may be induced by the greater elastic and creep strains in the tensile stressed core of the cylinders.

一方、軸方向の全ひずみは長さの相対的な変化に対応し、主に応力下の円柱コア部における弾性ひずみとクリープひずみによって影響を受ける。図 7 は、6 mm と 16 mm 直径の円柱の間における軸方向のひずみの違いを調べるために作成された。6 mm と 16 mm 直径の円柱の軸方向全ひずみは、それぞれ約 0.0015 と 0.0004 と特定でき、これはシミュレーションによる相対的な長さの変化に対応している。この結果は、6 mm の直径を有する円柱が 16 mm の円柱よりも伸長していることを示しており、これには引張応力を受ける円柱のコア部における弾性ひずみとクリープひずみが寄与しているものと見なされる。

Figure 7 Simulated axial strain distributions after nitriding in the 6 and 16 mm diameter cylinders



Simulated results show that the above patterns of strain and stress distributions are established after 12 h, however the information is not depicted here. The mechanism of the establishment in the transient state can be explained using simulated stress and strain distributions, and also applying the strategies based on equation (3), as described in the above.

シミュレーション結果によると、上記のひずみと応力の分布パターンは 12 時間後に確立するが、その過渡期の情報はここでは省略している。過渡状態においても、そのメカニズムはシミュレーションから得られた応力とひずみの分布を用いて説明でき、その際には上記したのと同様に式(3)に基づく戦略を適用することになる。

4.3 Effects of different diameters on distortion and residual stress

Simulated length and diameter changes, and averaged residual stresses in nitrided cylinders, are shown in Figures 8 and 9, respectively, with measured results (Mailänder 1936). Measured residual stresses in the surface layer and the core are corresponded to the values in the ranges from the surface to 0.3 mm in depth and from 0.6 mm in depth to the centre based on the stepwise distribution as shown in Figure 4. On the other hand, the simulated stress in the surface layer is averaged in its compressive range near the surface by the equation:

窒化処理された円柱のシミュレーションから得られた長さおよび直径の変化、および表面層と芯部における平均残留応力は、それぞれ図 8 および図 9 に示されており、これらは測定結果 (Mailänder 1936) と対比されている。表面層と芯部の測定残

留応力は，図 4 に示す階段状の分布における表面から 0.3 mm の深さまでの範囲と，0.6 mm の深さから中心までの範囲に対応する値と一致している．一方，表面層のシミュレーション応力は，表面付近の圧縮領域において，式：

$$\sigma_a = \int_{r_s}^{r_p} 2\pi r \sigma dr / \int_{r_s}^{r_p} 2\pi r dr \quad (10)$$

where r_s and r_p are the radii at the surface and the changing point from compressive to tensile stresses, respectively. The average of the simulated core stress is derived from the value at the centre.

によって得られた平均値である．ここに r_s と r_p は，それぞれ表面および圧縮応力が引張応力に変化する点での半径を表す．シミュレーションによるコア応力の平均値には，中心における値を適用した．

Figure 8 Relation between dimension changes and diameters of cylinders

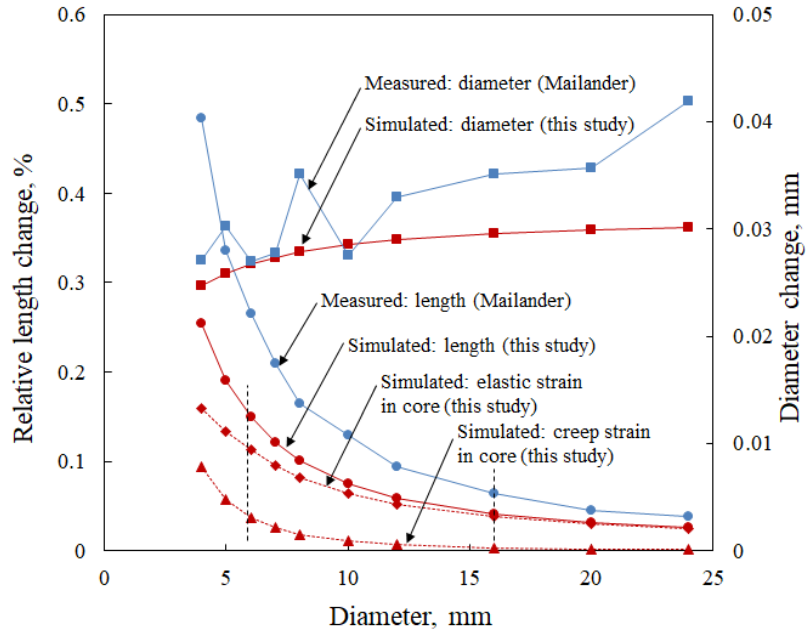


Figure 8 includes the curve of the simulated axial elastic strain in the core, based on the same ordinate for the relative length change, %, which increases in the smaller diameter cylinders. This trend corresponds to the axial residual stress in the core as shown in Figure 9. On the other hand, the simulated axial creep strain in the core, based on the same ordinate for the relative length change, %, appears clearly in smaller diameter cylinders as shown in Figure 8. These elastic and creep strains in the core affect mainly to the axial total strain, which corresponds to the relative length change, as described in Figure 7. Therefore, the trend of the relative length change is explained from the curves

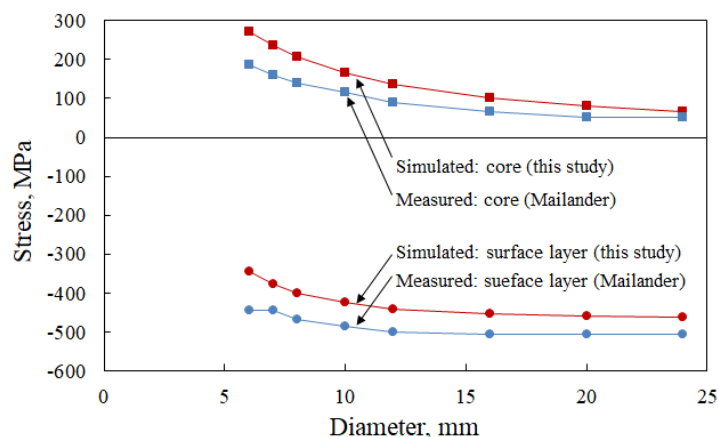
of the axial elastic and creep strains as shown in Figure 8.

図 8 は、縦軸が相対長さの変化率、%，であるが、コアの軸方向弾性ひずみに対する曲線が同様に示されている。この値は、直径の小さい円柱で増加する傾向を示している。この傾向は、図 9 に示されるコアの軸方向残留応力に対応している。一方、同じ相対長さの変化率、%，を縦軸にして描いたコアの軸方向クリープひずみ曲線は、図 8 に示すように、直径の小さい円柱で明確に出現する。これらのコア内の弾性ひずみとクリープひずみは、図 7 で説明したように、相対長さの変化に対応する軸方向の全ひずみに寄与している。したがって、相対長さの変化の傾向については、図 8 に示す軸方向の弾性ひずみとクリープひずみの曲線によって説明することができる。

Simulated dimension changes and residual stress shown in Figures 8 and 9, respectively, have similar trends to the measured one. However, these figures show larger discrepancies of the relative length change and residual stresses, especially in the smaller diameter cylinders. These may be derived by insufficient accuracies of the models and data for creep phenomena, which affect the production of the total strain in the cylinders. By the same way, limited information on the transformation plasticity due to nitride precipitations was used in this work.

図 8 および図 9 は、シミュレーションから得られた寸法変化と残留応力のそれぞれが測定結果と類似した傾向となることを示している。ただし、円柱が小径になると、長さの相対的な変化と残留応力における両者の乖離がより大きくなる。これには、クリープ現象に関するモデルとデータの確かさが、円柱内の全ひずみの値に影響を及ぼしている可能性が考えられる。同様に、本研究では、窒化物析出による変態塑性に関する情報が限定的であった。

Figure 9 Relation between residual stresses and diameters of cylinders



5 Conclusions

Simulation based on the finite element method was applied to the distortion and residual stress phenomena in nitrided alloy steel cylinders with different diameters. Obtained results from this study are summarised as follows:

有限要素法に基づくシミュレーションが、異なる直径を有する窒化合金鋼円柱におけるゆがみおよび残留応力の発生現象に適用された。本研究で得られた結果は、以下のように要約される：

- Simulation based on the finite element method can predict the distortion and residual stresses in the nitrided steel cylinders, although few materials characteristic data on the process have been reported.

有限要素法に基づくシミュレーションは、窒化処理された鋼製円柱のゆがみと残留応力を予測することが可能である。ただし、このプロセスにおける材料特性データはほとんど報告されていない。

- Effects of different diameters on the distortion and residual stresses have been successfully explained by examining the simulated strain and stress distributions in the cylinders.

円柱の直径の違いがゆがみと残留応力に与える影響は、シミュレーションによるひずみと応力の分布を分析することによって説明された。

- Creep phenomena may relate the distortion in specimens under higher stress generations locally during nitriding.

クリープ現象は、窒化処理中に試料がより高い応力状態にさらされる際の局所的なゆがみに関連している可能性がある。

Fruits of this research will be applied finally to the distortion problems in practical gas nitrided parts after enhancing the tool by additional experiments and validations.

MUSIMAP (Multi-physics/phase/component simulation tool for manufacturing chains and life cycles of parts) was used for the simulation works in this study.

本研究の成果は、ツールが追加の実験と妥当性確認によって改良された後、実用的なガス窒化部品のゆがみ問題に最終的に適用されることになる。本研究のシミュレーション作業には、部品の製造工程と寿命サイクルに対するマルチフィジックス/多相/多成分シミュレーションツールの MUSIMAP が使用された。

References

- Arimoto, K., Horino, T., Ikuta, F., Jin, C., Tamura, S. and Narazaki, M. (2006) 'Explanation of the origin of distortion and residual stress in water quenched cylinders using computer simulation', J. of ASTM Int., Vol. 3, No. 5, Paper ID: JAI14204.
- Arimoto, K., Ikuta, F., Yamanaka, S. and Funatani, K. (2008) 'Development of a simulation tool for

- predicting distortion and residual stress in nitrided parts', Proc. 2nd Int. Conf. on Distortion Eng., Bremen, Germany, 17–19 September, pp.461–469.
- Bathe, K.J. (1996) *Finite Element Procedures*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Buchhagen, P. and Bell, T. (1996) 'Simulation of the residual stress development in the diffusion layer of low alloy plasma nitrided steels', *Comp. Mater. Sci.*, Vol. 7, Nos. 1–2, pp.228–234.
- Christiansen, T. and Somers, M.A.J. (2006) 'Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel', *Metall. and Mater. Trans. A*, Vol. 37, No. 3, pp.675–682.
- Crank, J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford.
- Cunningham, W.H. and Ashbury, J.S. (1931) 'The surface hardening by nitrogen of special aluminium-chromium-molybdenum steels on production basis', *J. of Iron and Steel Inst.*, Vol. 124, pp.215–239.
- Date, E.H.F. (1969) 'Elastic properties of steels', *J. of Iron and Steel Inst.*, July, Vol. 207, pp.988–991.
- Daves, W. and Fischer, F.D. (1994) 'Finite element simulation of the development of residual stresses during nitriding under consideration of the micromechanical and metallurgical processes', *Mater. Sci. Forum*, Vols. 163–165, pp.713–718.
- Fischer, F.D., Sun, Q-P. and Tanaka, K. (1996) 'Transformation-induced plasticity', *Appl. Mech. Rev.*, Vol. 49, No. 6, pp.317–364.
- Grabke, H.J. (1994) 'Kinetics of gas-solid interactions', *Mater. Sci. Forum*, Vol. 154, pp.69–85.
- Hamasumi, M., Okasaki, M. and Ohira, G. (1943) 'On the change of dimension by nitriding', *J. of Japan Inst. of Metals*, Vol. 7, No. 7, pp.290–294. (in Japanese)
- Hommerberg, V.O. and Walsted, J.P. (1929) 'A study of the nitriding process – part I', *Trans. ASST*, Vol. 16, No. 5, pp.67–110.
- Jablonka, A., Harste, K. and Schwerdtfeger, K. (1991) 'Thermomechanical properties of iron and iron-carbon alloys: density and thermal contraction', *Steel Research*, Vol. 62, No. 1, pp.24–33.
- Keller, K. (1969) *Comparative Studies on Gas- Bath- and Ion- Nitrided Spheroidal Graphite Cast Iron and Nitriding Steel*, Thesis, RWTH Aachen, (in German).
- Kolozsvary, Z. (2002) 'Residual stresses in nitriding', in Totten, G.E., Howes, M. and Inoue, T. (Eds.): *Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel*, ASM International, pp.209–219.
- Kontorowitsch, J.K. and Motzalkin, R.J. (1936) 'Dimension changes of nitrided steel parts', *Stahl und Eisen*, Vol. 56, No. 19, pp.553–554, (in German).
- Mailänder, R. (1936) 'Residual stresses and the alternating bending strength of nitrided steel specimens', *Archiv Eisenhütten.*, Vol. 10, No. 6, pp.257–261, (in German).
- Nagasawa, Y. (1940) 'On distortions after nitriding processes', *J. of Japan Inst. of Metals*, Vol. 4, No. 2, pp.92–97, (in Japanese).
- Odqvist, F.K.G. and Hult, J. (1962) *Creep Strength Metallic Materials*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, (in German).

- Pearson, J. and Ende, U.J.C. (1953) 'The thermodynamics of metal nitrides and of nitrogen in iron and steel', J. of Iron and Steel Inst., September, pp.52–58.
- Rozendaal, H.C.F., Mittemeijer, E.J., Colijn P.F. and van der Schaaf, P.J. (1983) 'The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron', Met. Trans. A., March, Vol. 14A, pp.395–399.
- Schacherl, R.E., Graat, P.C.J. and Mittemeijer, E.J. (2004) 'The nitriding kinetics of iron-chromium alloys, the role of excess nitrogen: experiments and modelling', Metall. and Mater. Trans., November, Vol. 35A, pp.2004–3387.
- Sun, Y. and Bell, T. (1997) 'A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels', Mater. Sci. and Eng., Vol. A224, pp.33–47.
- Suzuki, N. and Naito, K. (1995) 'Influence of Cr and Al on the properties of nitrated cases of steels', Tetsu- to- Hagane, Vol. 81, No. 6, pp.655–660, (in Japanese).