

〈研究論文〉

CVD法에 의한 鋼의 TiC被覆에 관하여

姜國海*, 崔鎮一*, 梁勳永**

Study on the Tic Coating of Steel by C. V. D. Process

K. H. Kang*, J. I. Choi* and H. Y. Young**

To study the effect of TiC coating condition on weight change, microhardness, wear and heat-resistance of TiC layer, chemical vapour deposition on the various substrates has been carried out with the gaseous mixture of $TiCl_4$, toluene, and H_2 in the temperature range of 900 - 1000 °C. The results obtained are as follows ;

(1) There is a limited value of carrier and reductant H_2 gas flow rate, above which deteriorate effect on the TiC deposition arises

(2) Increased thickness of TiC layer was resulted with increasing temperature and time. Better deposition was obtained with stainless steels and the best results were introduced by cobalt coating of substrates.

(3) Wear resistance of the TiC coated specimen improved markedly. Heat resistivity of the coated steel showed excellent result, whereas the coated stainless Steels were inferior to the substrate.

CVD法에 의하여 각종 소재에 TiC를 증착시킬 때 처리조건에 따른 증착량의 변화와 내마모성 및 내고온산화성 등을 조사하였다.

carrier gas 및 reductant gas 로 사용한 H_2 gas 의 유량에는 한도가 있었으며 이 값을 넘으면 TiC의 부착효과는 감소하였으며 전 처리로서 소재에의 Co 도금은 TiC형성에 현저한 효과를 나타냈으며 접착력도 좋아졌다. 일정한 실험조건에서 STS 304, STS 430, 탄소강, 전해철의 순서로 증착량이 점차 감소하며 또 TiC로 증착처리된 시편의 내마모성은 일등히 향상되었으며 내고온산화성은 전해철과 탄소강의 경우 약 800 °C까지는 현저하게 향상되었다.

I. 序 論

C.V.D (Chemical Vapour Deposition) 法에 의한 TiC被覆은 19世紀末 Erlwein¹⁾ 등이揮發性金屬化合物과 hydrocarbon 을 H_2 中에서 반응시키白熱電燈의 filament에 TiC蒸着을 試圖한 이래 현재까지 많은 研究²⁻⁶⁾가 이루어져왔으며 특히 最近에는 先進國에서 TiC被覆에 의한 기계부품의 성능향상, 예컨대 dies, thread guides, 燒結硬質炭化合物工具 등의 耐磨耗性 향상에 따른 수명연장에 현저

한 성과를 올리고 있다. 또한 國內에서는 燒結炭化合物工具에 대한 TiC被覆의 연구가 진행되고 있을뿐, 其他材料에 대한 研究報告는 거의 볼 수 없다.

따라서 本實驗에서는 電解鐵, 炭素鋼 및 스테인레스鋼 등에 TiC被覆을 試圖하였으며 蒸着條件에 따른 蒸着量의 變化와 Co를 미리 coating 했을 때의 영향 및 TiC被覆層의 耐磨耗性과 耐高溫酸化性을 조사하였다.

II. TiC의 蒸着機構

C.V.D法에 의한 TiC 피복은 $TiCl_4$, 炭化水素, H_2 등의 혼합가스를 substrate 주위에서 반응시켜

*延世大學校 工大 金屬工學科 大學院生
**延世大學校 工大 金屬工學科 教授

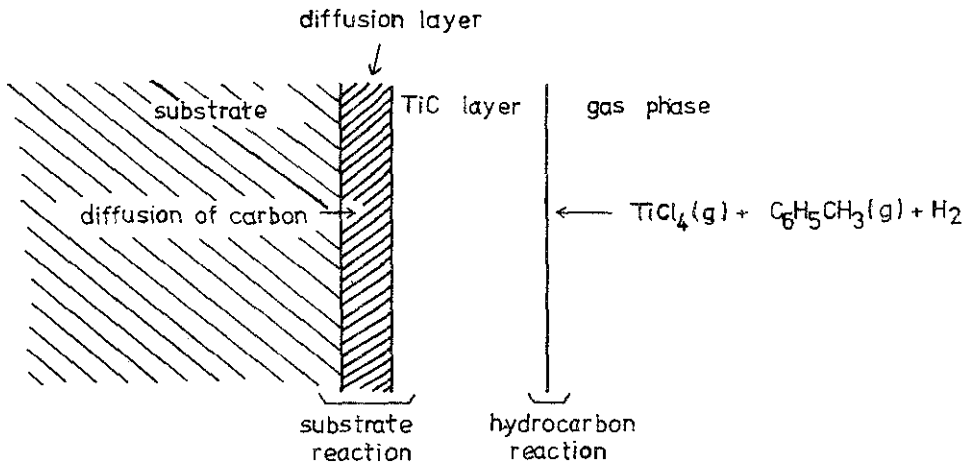
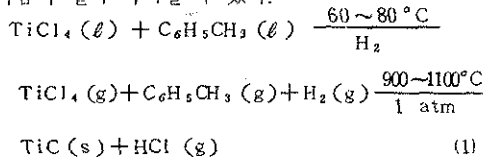


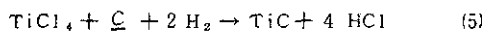
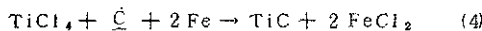
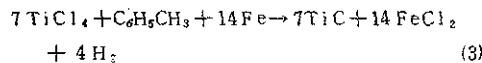
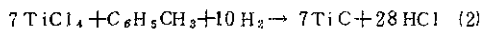
Fig.1 TiC deposition mechanism

substrate 표면에 TiC 층을 형성시키는 방법이 많이 이용되고 있다.

지금 TiCl_4 와 toluene 의 혼합액을 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 로 가열하면서 carrier gas로서 H_2 를 통과시켜 얻은 기체 혼합물을 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 로 유지된 반응실에서 반응시켜 素材 위에 TiC 를析出시킬 때의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



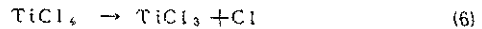
그러나 실제로 TiC 가析出되는 반응은 다음과 같이 복잡하다⁷⁾



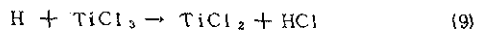
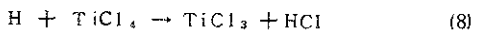
이 반응들을 크게 나누면 Fig.1에서 보는 바와 같이 두가지 반응으로 나눌 수 있다.⁸⁾ 즉 TiC 의 蒸着反應은 hydrocarbon reaction 과 substrate reaction 으로 區分된다. 위 式들에서 (2) 와 (3) 式은 hydrocarbon reaction 이고 (4) 와 (5) 式은 substrate reaction 이다. hydrocarbon reaction 은 TiC 층과 gas phase 사이의 界面에서 일어나며 (2) 式과 (3) 式에 의해 생긴 TiC 는 substrate 表面에 吸着된다.

그리고 substrate reaction 은 substrate 내에 存在하는 炭素가 substrate 表面으로 擴散되어 나와 基地表面에 吸着된 TiCl_4 와 반응하여 TiC 를 生成하게 되는 것이며 炭素의 擴散速度가 substrate reaction 의 반응속도를 좌우하게 된다. 따라서 基地內에 炭素가 存在하면 substrate reaction 은 炭化水素類를 사용하지 않고도 TiC 가 아주 느린 速度로 生成될 수 있다.⁸⁾ 이 때 基地金屬이 銅일 때는 substrate 중의 Fe 가 反應溫度에서 FeCl_2 를 生成하면서 TiC 蒸着에 크게 關與하지만 燒結硬質炭化物의 경우에는 증착에 보다 덜 영향을 미친다.

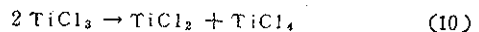
그런데 TiCl_4 가 직접 substrate 내의 炭素나 炭化水素類와 반응해서 TiC 를析出하는 것이 아니라 다음과 같은 반응에 의해서 TiC 만의 석출이 가능하다는 報告가 있다.⁷⁾ 즉 TiC 蒸着反應의 初期에는 TiCl_4 가 熱分解하여 TiCl_3 와 遊離 Cl 이 생긴다.



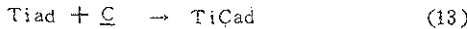
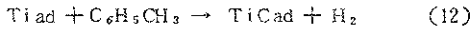
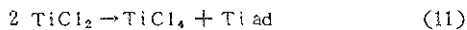
계속해서 다음 반응이 일어난다.



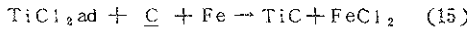
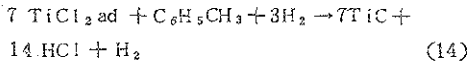
또는 不均衡의으로 다음과 같이 解離하기도 한다.



이렇게 해서 생긴 TiCl_2 가 最終의으로 基地金屬 表面에서 adsorption 과 desorption 반응을 일으켜 TiC 가 生成되는 것이다. 즉



또는 다음반응도 일어난다.



이와같이 C-V-D 법에 의한 TiC 被覆은 初期에는 基地金屬의 영향을 받으나 계속해서 일어나는 TiC 蒸着은 이미 형성된 TiC 層에 의해 支配된다.

Hara⁶⁾ 등과 Hintermann⁹⁾ 등의 연구에 의하면 hydrocarbon reaction의 경우 반응속도는 H₂ gas 와 TiCl₄ gas의 分壓에는 거의 영향을 받지 않으나 전체압력에는 약간의 영향을 받으며 또한 반응시간에는 전혀 영향을 받지 않는다고 한다. 그러나 substrate reaction의 경우에는 hydrocarbon reaction 과는 달리 反應速度는 전체압력에는 영향을 받지 않고 반응시간에만 영향을 받는다고 보고하고 있다. 즉 substrate reaction의 반응속도는 반응시간이 경과함에 따라 감소하는데 이것은 炭素의 擴散이 성장하는 TiC 層에 의해 방해되며 substrate 表面에 있던 炭素가 反應에 消耗됨에 따라 확산거리가 증가하기 때문이다. 이것은 takahashi⁸⁾ 등이 hydrocarbon reaction에 의해 蒸着된 TiC의 量은 시간에 비례하나 substrate reaction의 경우에는 TiC의 증착량이 시간의 제곱근에 비례하므로 基地金屬 中の 炭素의 擴散이 律速過程이라는 報告와 일치하는 것이다.

III. 實驗 方法

3-1 實驗裝置 및 蒸着方法

本 實驗에 사용된 裝置는 Fig.2 와 같다. 먼저 TiCl₄ 와 toluene (toluene의 含量은 4~5%)의 混合液을 氣化裝置(8-10)에 넣고 被處理材(14)를 反應室(13)에 넣은 다음 H₂ 가스를 bomb(1)에서 needle valve(2)를 거쳐 脫酸劑(3), 吸濕器(4), 流量計(5)를 거쳐 反應室로 吹入하면서 反應室의 溫度를 一定溫度까지 加熱하였다. 이때 氣化裝置도 適正溫度로 올려 놓는데 氣化裝置와 反應室의 溫度가 一定溫度에 이르면 H₂ 가스를 TiCl₄(7)로 포화시킨 後 氣化裝置에 吹入시켜 氣化된 TiCl₄ 와 toluene을 反應室까지 運搬하도록 하며 (carrier 역할) 또 하나의 H₂ 가스는 反應室로 직접 流入시켜 還元役割을 하도록 한다. 이렇게 해서 反應室로 유입된 氣相의 TiCl₄, toluene, H₂ 混合物이 一定溫度에서 一定時間 동안 反應하여 被處理材 表面에 TiC 被覆層을 형성하게 되는 것이다.

系內溫度는 熱電對(15) 및 自動溫度調節器(16)로 調節하였으며 온도의 精確성을 위해 pyrometer(17)로 온도를 측정하였다. 이때 液相의 TiCl₄와 toluene은 heater(10)에 의해 60~80°C로 유지되었고 반응시의 carrier 및 reduction 가스流量은 각각 30~150 ml/min 및 30~90 ml/min로 變化시켰다. 또 반응실 온도는 900, 1000, 1100°C로 變化시키고 처리시간은 1, 3, 5 hr로 하였다. 排 가스는 trap(18)을 거쳐 증류수병(19)에서 吸收하여 公害問題를 감소시켰다.

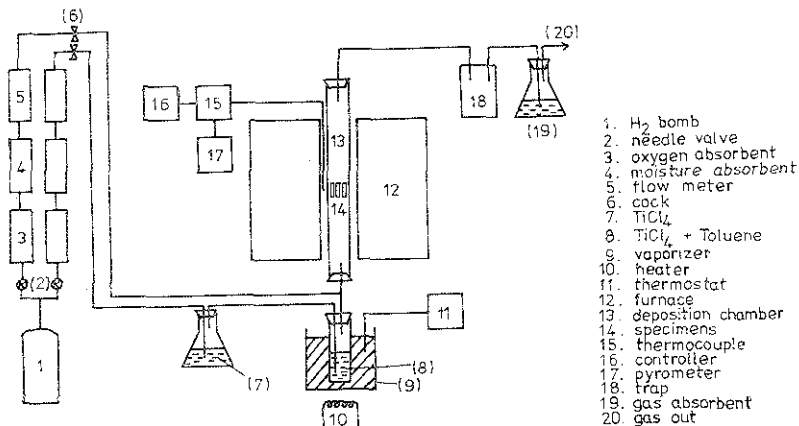


Fig. 2 Schematic diagram of CVD apparatus

그리고 TiC 증착량은 단위면적당의 중량변화로 측정하였다.

3-2 시편

시편으로는 Table 1 에 보는 바와 같이 市販의 STS 304, STS 430, 炭素鋼, 電解鐵을 사용하였고

또 前處理로서 Co 의 영향을 알아보기 위해 이들 시편에 Co 電氣도금을 한 시편을 제작하였다.

이러한 시편들은 10 × 10 × 2 mm 程度로 절단하여 emery paper 1000 CW까지 연마한 후 alcohol을 담은 용기에 넣어 super sonic cleaner 로 不純物 및 油脂成分을 제거하였다.

Table 1. Chemical composition of specimens (w/o)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
electrolytic iron	0.005	0.006	0.006	0.003	0.005	-	-	bal.
carbon steel	0.49	0.27	0.58	0.028	0.014	-	-	bal.
STS 430	0.12	0.75	1.00	0.04	0.03	16-18	0.60	bal.
STS 304	0.08	1.00	2.00	0.04	0.03	18-20	8-10.5	bal.

3-3 磨耗 및 耐高溫酸化試驗

sliding wear tester 를 사용하여 내마모성을 조사하였는데 이때 시편의 摩擦斷面은 10 × 2 mm로 하였고 摩擦相對로는 martensite 系 스테인레스강으로 하여 마찰하중 13.2 kg/cm, 마찰속도 5.15 cm/sec 로 一定하게 유지하여 無給油乾性磨耗試驗을 하였으며 그 磨耗量은 일정시간마다 시편의 중량감소를 측정하여 단위면적당의 중량감소로 나타내었다.

또 이것과 동일한 條件으로 TiC 蒸着處理한 시편들은 700 ~ 900 °C 의 대기중에서 5시간동안 等溫加熱한 後 냉각시켜 시편의 단위면적당의 酸化增量으로 내고온산화성을 측정하였다.

IV. 實驗結果 및 考察

4-1 Carrier gas 流量의 影響

TiC 被覆에 미치는 carrier gas 의 영향을 조사하기 위하여 TiCl₄ 기화장치에 流入하는 H₂ 가스를 變化시키면서 시편에 석출하는 TiC 량을 조사하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 carrier gas 流量이 50 ml/min 일 때 가장 높은 중량증가를 나타내고 있으며 이보다 H₂ 流量이 증가하면 오히려 중량증가는 감소하고 있다. 이것은 TiCl₄ 가 積當한 반응 즉 TiCl₄ → TiCl₃ → TiCl₂ → Ti 의 반응을 거쳐 TiC가 되는 충분한 시간이 없어 被覆效果

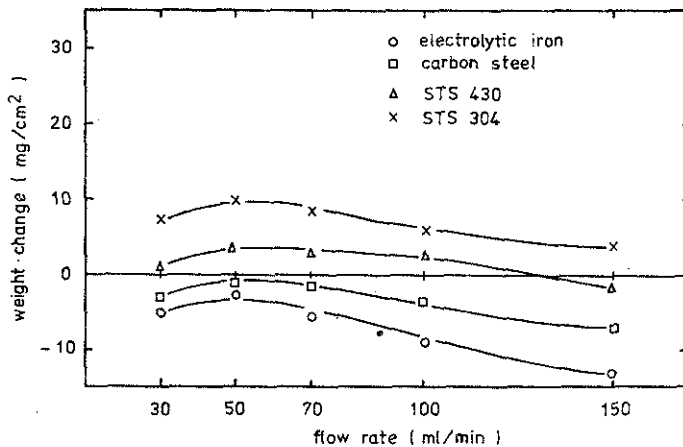


Fig. 3 Effect of carrier gas flow rate on weight change. (1000°C, 3hr, TiCl₄ 60°C)

를 감소시키기 때문이라고 생각된다.

또한 電解鐵과 炭素鋼의 경우에는 항상 증량감소를 나타내고 있는데 이것은 $TiCl_4$ 와 이것에서 생기는 Ti 低級化合物과 HCl , Cl_2 등에 의해 基地의 Fe가 $FeCl_2$ 나 $FeCl_3$ 로 소실되는 것과 Fe의 비중이 7.87 인데 대하여 Ti은 4.54인 사실을 고려하면 이해할 수 있다. 반면에 STS 430과 STS 304 등의 스테인레스강의 경우에는 내식성이 좋아 증량감소가 없다. 그러나 STS 430의 경우 Cr이 Ti 鹽化物, HCl , Cl_2 등과 반응해서 $CrCl_2$, $CrCl_3$ 등을 생성하기 때문에 Ni을 포함한 STS 304보다는 증량증가가 적은 것으로 생각된다.

4-2 Reductant gas 流量的 影響

앞의 실험결과로부터 carrier gas 流量을 50 ml/min로 고정시키고 reductant gas 유량에 따른 TiC 析出량을 조사하였다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 reductant gas 유량이 50 ml/min일 때 TiC 被覆層의 증량증가는 최

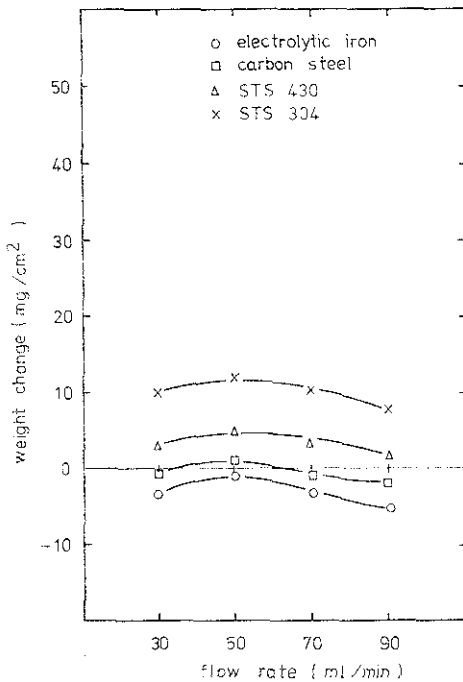


Fig. 4 Effect of reductant gas flow rate on weight change. (1000°C, 3 hr, $TiCl_4$ 60°C)

대를 나타내며 이 값은 carrier gas만을 流入하였을 때의 結果에 비해 약간의 증가를 보이고 있다. 이것으로 보아 reductant gas에 의한 還元反應이 증량증가에 약간 기여함을 알 수 있으며 reductant gas 유량이 50 ml/min를 초과하면 증착량은 점차 감소하고 있는데 이는 reductant gas가 多量으로 들어 감에 따라 H_2 에 의한 $TiCl_4$ 의 還元반응으로 $TiCl_4$ 가 반응하지 못하고 그대로 반응관 밖으로 배출되는 것으로 생각된다.

4-3 反應溫度와 時間 및 基材와 Co의 影響

Fig. 5는 반응시간에 따른 基材 및 Co의 영향을 알아보기 위하여 앞의 실험결과로부터 얻은 carrier 가스유량 (50 ml/min)을 동시에 취입하고 $TiCl_4$ 가 열온도를 약 70°C로 일정하게 하고 실험한 것이다.

Fig. 5에서 모든 시편은 시간에 따라 蒸着량이 증가하고 특히 Co도금한 시편은 현저한 증가를 보

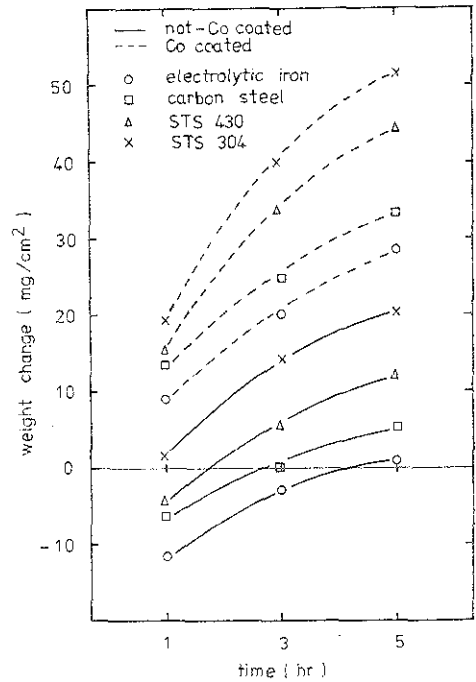


Fig. 5 Effect of time on weight change of various specimens. (1000°C)

이고 있는데 이것은 미리 도금된 Co層이 Ti 鹽化物, HCl, Cl₂ 등에 의해 Fe가 소실되는 것을防止하여 주기 때문에 증량증가가 큰 것으로 생각되며 한편 외부에서 供給되는 炭化水素에 의한 시편에의 침탄을 防止함으로써 基地와 TiC와의 接着性を 좋게 하는 효과도 인정 된다. 그리고 Co 도금을 한 경우의 TiC 증착은 주로 hydrocarbon reaction에 의존하며 증량증가는 시간에 따라 거의 직선적으로 나타나는데 이는 Co도금층의 存在로 substrate reaction은 거의 일어나지 않기 때문이다. 또 각 소재에 따른 영향을 고찰하면 STS 304가 가장 큰 증량증가를 나타내고 있는 것은 Cr과 Ni은 내식성이 우수하고 또한 Okamoto¹⁰⁾와 Gass¹¹⁾가 報告한 바와 같이 Ni은 TiC 증착에 촉매적 역할을 하여 TiC의 증착을 촉진하기 때문이다.

STS 430의 경우는 Cr의 내식성 때문에 TiCl₄ 등에 의한 부식이 적어서 STS 304 다음으로 많은 증량증가를 보이고 있다. 그리고 탄소강의 경우에는

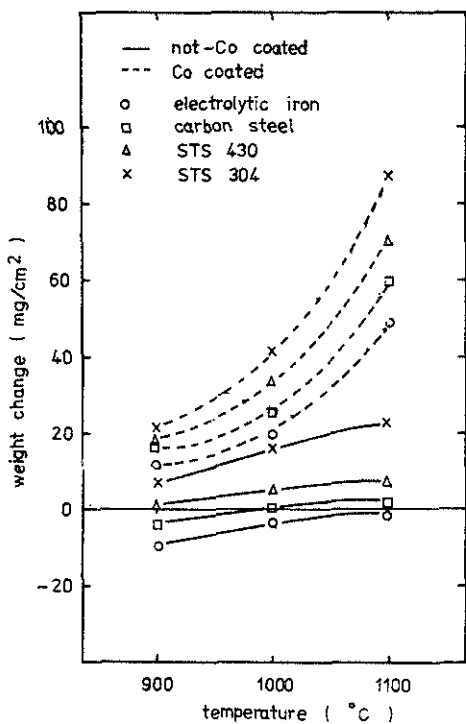


Fig. 6 Effect of temperature on weight change of various specimens. (3 hr)

기지의 탄소 원자가 TiC 형성에 기여하므로 전해질보다는 증량증가가 큰 것으로 고려된다.

Fig. 6은 반응온도에 따른 증착량의 변화를 조사한 것으로 증착조건은 앞의 Fig. 5에서와 같다.

Fig. 6에서는 온도가 상승함에 따라 증착량은 증가하고 있는데 이것은 Co 도금을 하지 않은 素材의 경우 hydrocarbon reaction이 고온일수록 TiCl₄의 熱分解反應, H₂에 의한 還元反應, 吸着反應 등이 잘 일어나기 때문이며 substrate reaction도 온도상승에 따라 基地金屬으로 부터의 탄소 확산이 빨라져서 이 반응이 더욱 활발하게 일어나기 때문이다.

Co도금을 한 시편들에 있어서도 고온일수록 hydrocarbon reaction이 촉진되어 현저한 증착량의 증가를 보이고 있다. 그러나 이 경우에는 substrate reaction은 Co層의 存在로 인하여 TiC 증착에의 기여는 적은 것 같다. Co도금을 한 基材에 比하여 도금을 하지 않은 基材들의 蒸着溫度의 영향이 적은 것은 고온에서 TiCl₄ 등에 의한 Fe의 부식도 잘 일어났기 때문이다. 따라서 Co 도금을 한 基材에는 증착시간의 영향보다는 온도의 영향이 더욱 크다는 것을 알 수 있었다.

4-4 TiC被覆層의 組織 및 硬度

photo 1은 Co 도금을 하지 않은 시편에 대하여 TiC 蒸着處理를 한 것의 조직이다.

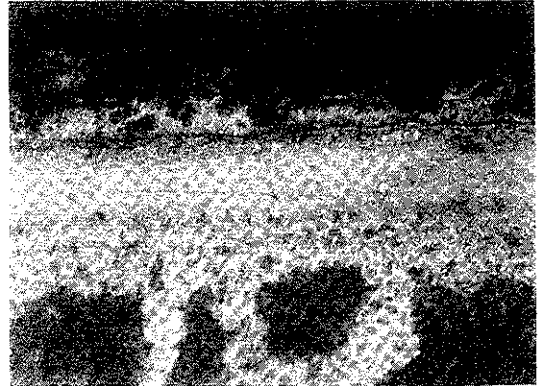
사진에서 보는 바와 같이 스테인레스강에서는 TiC 증착층과 基地 사이에 비교적 좋은 接觸성을 보이고 있으나 炭素鋼의 경우에는 많은 부식 부분을 볼 수 있다. 이것은 전술한 바와 같이 Ti 鹽化物 등에 의한 부식 현상이다. 中間層에는 이와 같은 부식층 외에 탄소의 확산 및 탄화수소에 의한 침탄현상도 관여하고 있는 것으로 추측된다. 이러한 증착층의 存在는 TiC 층의 박리현상을 초래하기 쉽다.

Harvath¹²⁾ 등에 의하면 TiC를 강에 피복할 때 부식층을 형성하지 않는 이상적인 蒸着條件 下에서는 1~2 μm의 中間相 炭化物層을 형성하여 炭素鋼에서는 Cr₇C₃ 및 cementite가 생성되어 이것들이 蒸着層과의 接觸성에 큰 영향을 미친다고 보고한 바 있다.

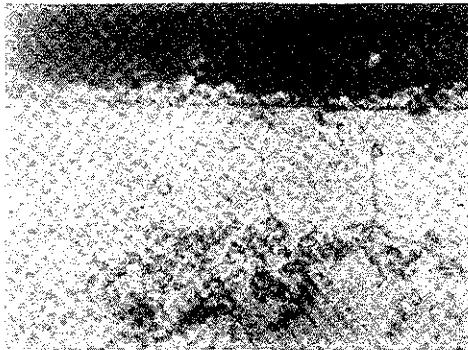
photo 2는 Co 도금한 시편에 대해 증착 처리한 것의 조직이며 TiC層의 Co層에 대한 接觸성은 향상되어 있고 또 TiC層 자체도 비교적 치밀하게 나타



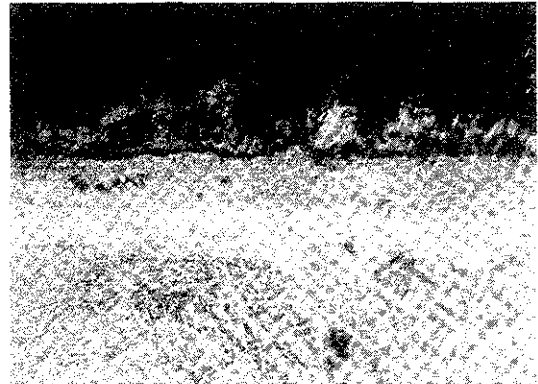
Carbon Steel



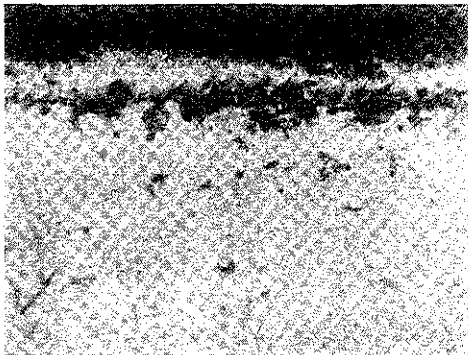
Carbon Steel



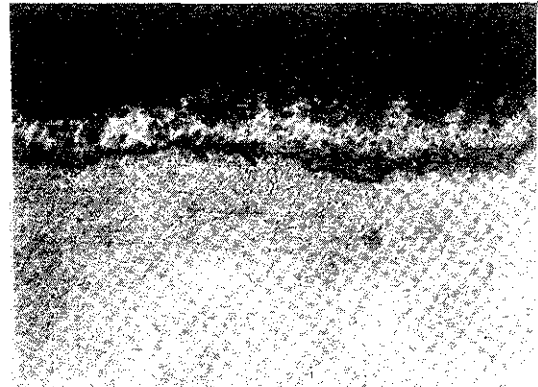
STS 430



STS 430



STS 304



STS 304

Photo 1. Micro - structure of TiC layer.
 $\times 400$ (1000 °C, 5 hr)

Photo 2. Micro - structure of TiC layer on Co
 coated specimen. $\times 400$ (1100 °C, 3 hr)

나고 있다.

이것은 Co층이 TiC와 基地 사이의 物質移動 특히 Fe의 부식을 막아주고 Co가 TiC의 親和元素이기 때문이다. 이와 같이 Co도금을 하면 TiC層과 下地가 밀착되어 박리현상이 나타나지 않고 또 TiC層도 순수하고 치밀하게 증착되므로 Co는 TiC 蒸着에 우수한 효과를 나타낸다.

Table. 2는 Co도금을 한 시편에 TiC 증착 처리를 한 것의 표면경도를 나타낸 것으로 蒸着溫度가 상승함에 따라 경도가 커지고 시편의 종류에 따라서

도 硬度值가 변하고 있다.

本 實驗의 1100 °C 에서 얻어진 2300 ~ 2900 Hv 의 硬度值는 문헌상¹³⁾ 의 3200Hv 보다 적은데 이것은 TiC중의 Ti와 C의 原子比가 1:1이 아니고 nonstoichiometric compound이므로 C의 함량에 따라서 TiC의 硬度가 달라지기 때문이다. J. Nickle¹⁴⁾에 의하면 $TiC_{0.85}$ 의 경도는 2300 Hv, $TiC_{0.9}$ 는 2600 Hv, $TiC_{1.0}$ 은 2900 Hv로 TiC중의 C함량에 따라 경도가 크게 변한다고 보고하고 있다.

Table 2. Microhardness of various specimens

TiC layer on Co coated specimens	microhardness, Hv		
	900 °C, 5 hr	1000 °C, 5 hr	1100 °C, 5 hr
electrolytic iron	1040	2100	2300
carbon steel	1200	2300	2500
STS 430	1380	2500	2600
STS 304	1400	2600	2900
Co layer (4 A/dm ² , 30 min)	220		
electrolytic iron, Carbon steel	110	—	180
STS 430, STS 304	230	—	290

4-5 耐磨耗性 및 耐高溫酸化性

TiC 증착처리를 하지 않은 시편들과 Co 도금층 위에 TiC를 증착한 시편들에 대해서 前述한 마모조건으로 건성마모시험을 실시한 결과는 Fig. 7과 같다.

Fig. 7에서 TiC 증착처리한 모든 시편들의 내마모성은 현저하게 향상되고 있으며 초기 마모량이 비교적 급격히 증가하고 있는 것은 시편표면의 부착물이나 표면의 불균일성 때문이고 마모 시간이 경과함에 따라 일정한 마모속도를 보이고 있다. 그러나 TiC 증착처리를 하지 않은 시편들은 本 實驗의 마찰시간 범위에서 初期磨耗量이 계속 되고 있으며 STS 304만이 初期磨耗 이후의 마모속도가 감소하고 있다. 이와 같이 TiC 被覆層의 내마모성이 현저하게 향상된 원인은 첫째로 TiC층의 경도가 높아서 마모저항에 기여하기 때문이며 또한 마모 時의 산화에 의하여 TiC層 표면에 얇은 산화막인 TiO_2 ¹⁵⁾ 또는 Ti_2O_3 ¹⁶⁾가 형성되어 이것이 양호한 윤활제의 역할을 하기 때문이다. 따라서 TiC를 工具鋼에 피복하여 사용하면 그 절삭속도의 향상과 공구 수명의 연장을 기대할 수 있다.

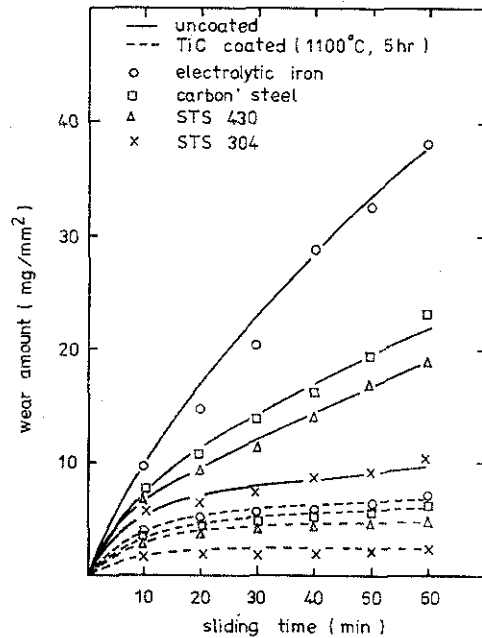


Fig. 7 Comparison of wear amount for various specimens with sliding time.

Fig. 8 은 위의 각 시편들에 대하여 700, 800, 900 °C 의 대기중에서 5 시간 동안 가열하여 산화 시험을 한 결과이며 TiC 증착처리한 시편들의 산화량은 700 °C 및 800 °C 에서는 비교적 적으나 900 °C 에서는 상당히 증가하고 있다. 그리고 전해질이 나 탄소강의 경우에는 TiC 증착처리에 의하여 내산화성이 현저하게 향상되었으나 스테인레스강의 경우에는 오히려 TiC 증착처리를 하지 않은 것이 더 우수한 내산화성을 보이고 있다. 이것은 STS 430 STS 304 에서는 Cr 과 Ni 이 치밀한 산화막인 Cr_2O_3 와 $NiO \cdot Cr_2O_3$ 를 형성하여¹⁷⁾¹⁸⁾ O_2 의 확산을 저지해서 耐酸化性を 향상시키는데 反하여 TiC 증착처리한 것은 산화막이 치밀하지 못하고 porous 한 TiO_2 로 되어 산화가 내부까지 진행되는 것에 기인한다고 생각되며 Kofstad¹⁹⁾ 등에 의하면 1000 °C 이하에서 TiC 가 산화하면 전부 rutile 형 TiO_2 가 형성되고 TiO_2 내에서의 산소, Ti 이온의 移動이 비교적 빠르다고 하였다. 그리고 600 ~ 700 °C 에서는 산소용해와 산화막 형성이 동시에 일어나 산화막이 비교적 보호적 성질을 나타내나

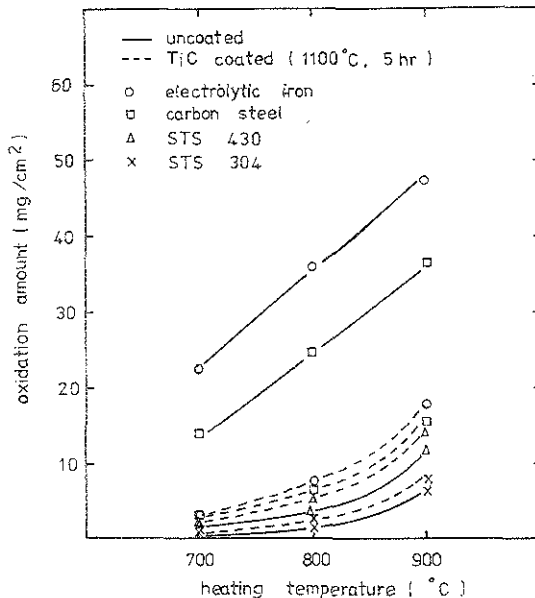


Fig. 8 Comparison of oxidation amount for various specimens with heating temperature. (5 hr, in air)

900 °C 이상에서는 산화막의 보호적 성질이 없어져서 酸素이온이 oxide/metal 계면으로 확산해 들어가서 산화를 촉진한다고 하였다. 이상의 사실로부터 전해질과 탄소강에 대한 TiC 被覆은 800 °C 까지의 내오온산화성을 향상시키나 스테인레스강에 대해서는 효과가 없다는 것을 알 수 있다.

V. 結 論

- 1) carrier gas 및 reductant gas로 사용한 H_2 gas 의 流量에는 한도가 있었으며 이 값은 낮으면 TiC 被覆效果는 감소하였다.
- 2) 일정한 조건에서 증착온도는 높을수록 증착시간은 길 수록 TiC 증착량은 증대하였다.
- 3) 미리 도금된 Co 層은 TiC 형성에 현저한 효과를 나타냈으며 침착력도 좋게 나타났다.
- 4) 동일조건으로 TiC 증착처리를 하였을 때 STS 304, STS 430, 炭素鋼, 電解鐵의 順으로 증착량이 많았으며 Ni 은 TiC 의 精化원소임이 확인 되었고 또 Cr 과 C 량이 많을수록 증착량이 증가하였다.
- 5) TiC 蒸着解의 微少硬度는 최고 2900 Hv 까지 나타났으며 TiC 層의 두께가 두꺼울수록 硬度値는 증가하였다.
- 6) TiC 蒸着處理된 시편의 내마모성은 월등히 향상되었으며 내오온산화성은 전해질과 탄소강의 경우 약 800 °C 까지는 우수한 것으로 나타났다.

参 考 文 獻

- 1) G. Erlwein, USP, 448915 (1891)
G. Erlwein, F.G.A. Heller, USP, 448914 (1891)
- 2) K. Mores, Z. anorg. u. allgem. chem 198 (1931) 243 ~
- 3) W. Burgers et al; ibid 216 (1934) 209
- 4) F.H. Pollard et al; Trans, Faraday Soc 46 (1950) 190 ~
- 5) C.P. Powell et al; Vapour deposition John Wiley & Sons Inc New York (1966)
- 6) A. Hara et al; 9 th Plannsee Seminar 2(1977) 33 ~

7) W. Ruppert ; 2 nd Int. Conf on CVD (1970) 443 ~

8) T. Takahasi et al ; J. Electrochem. soc, 114 (1967) 1230 ~

9) H. Hintermann et al ; 4 th Int Conf on CVD (1973) 107 ~

10) 岡本重威, 金屬表面技術, 21(1970) 594 ~

11) H. Gass et al ; 5 th Int Conf on CVD, (1975) 99 ~

12) E. Horvath et al ; 7 th Int Conf on CVD, (1979) 425 ~

13) Kirk -Othmer ; Encyclopedia of Chemical Technology, 14 Interscience Encyclopedia Inc., (1955) 80 ~

14) J. J. Nickle et al ; J. less -Common Met, 24(1971) 63 ~

15) "TiC Coated Carbide Cuts Tools Wear" Iron Age 204 (1969) 96 ~

16) R. Ljungqvist ; 3 rd Int Conf on CVD, (1971) 383 ~

17) 門間改三 ; 耐熱合金, 日本金屬學會, 83 ~

18) K. Hauffe ; Oxidation of Metals, Plenum Press, New York (1965) page. 4

19) P. Kofstad ; High Temperature Oxidation of Metals, John Wiley and sons, Inc., New York (1966) 169 ~

* 질의 응답 *

㉒ 막힌 구멍이 많은 주철제품에 염화아연욕을 사용하여 도금하고 있으나 도금후 3단수세, 1회탕세, 열풍건조를 시행하는데도 구멍안에 녹이 나서 곤란을 겪고있다. 어떻게하면 좋은가?

㉓ 원인이 어디에 있는지 생각해 본다

구멍안에 도금이 되어있지 않거나 염화욕의 부식성이 크다는 것 2가지로 볼수 있다. 이와 같은 구멍안에 녹이 나는 것을 방지하는 완전한 방법은 없으나 다음과 같은것을 시도해 보는것이 좋다.

- ① 수세공정에 계면활성제를 가한 알칼리 중화(규산나트륨등) 공정을 추가한다.
- ② 탕세기 수용성 방청제나 수소제를 첨가한다.
- ③ 초음파수세공정을 설정한다.
- ④ 막힌구멍을 밑으로하여 물이 흘러 나가도록 한다.
- ⑤ 건조하기전에 압축공기로 구멍안에 있는 물을 불어낸다.
- ⑥ 공기중에 그대로 건조할때, 油水置換型의 방청유를 분무한다.
- ⑦ 건조를 보다 완전히 한다.

㉒ 강제품에 아연도금을 할때 알칼리탈지 → 전해세정(음극, 양극 교대 전해를 하되 최후는 양극) → 수세 → 산침지 → 도금.

이와같은 공정으로 하고 있으나 강판에서는 문제가 없으나 탄소강의 線材에서는 꺼친 도금이 되어 곤란을 겪고있다. 이線材는 냉간인발한선으로 열처리를 하지않은 것이며 도금전의 표면을 볼때 꺼친 도금이 될만한것을 찾아볼수가 없다. 그리고 도금액은 연속여과를 하고 있다. 원인이 무엇인지?

㉓ 골치아프게도 線材는 磁化되어 있어서 세정이나 산침지할 때 액중의 미세한 절분이나 산화분말을 끌어당겨 붙어버린것이 아닌가 생각된다. 우선 자화되어 있는지를 확인해보고 자화되어 있으면 消磁해서 도금공정에 넣어야한다.

이와같은 선재는 전해세정등의 전류에 의해 자화되는 일이 있으므로 주의해야 한다. 아연 도금의 전류는 약함으로 자화되는 일이 없다. 이때 도금액을 연속 여과해주면 충분하다.