

화학증착법에 의한 여러가지 강들위에 증착된 TiC의 결정학적 특성

윤순길 · 김호기
한국과학기술원 재료공학과
(1987년 4월 14일 접수)

The Crystallographic Properties of TiC Deposited on Different Substrate Steel by Chemical Vapor Deposition

Soon Gil Yoon and Ho Gi Kim
KAIST Department of Materials Science & Engineering
(Received April 14, 1987)

요 약

티타늄 카바이드는 저항로에서 $TiCl_4$, CH_4 와 H_2 가스의 혼합물을 이용해서 화학증착법에 의해서 여러가지 공구강에 증착되었다. 증착층들의 증착속도와 증착형상들은 카본함량에 따라 조사되었다. 증착두께는 메탄게스가 존재할때 증착시간과 함께 직선적으로 증가한다. 또한 EDS와 X-ray diffraction에 의해서 증착층의 여러 중간층들은 Cr_7C_3 와 Fe_3C 로서 판명되었다. 크롬의 함량은 증착의 우선방위에 영향을 미치지 않는다. 1wt % 카본 강은 증착은 물질전달과 표면반응에 의해 지배되나 1wt % C-5.25 wt % 크롬강은 증착온도에 관계없이 표면반응에 의해 지배된다.

ABSTRACT

TiC was deposited onto several substrate steels by the Chemical Vapor Deposition technique from $TiCl_4$ - CH_4 - H_2 gas mixtures in the horizontal resistance furnace. Deposition rates and morphologies of the coatings were investigated with the carbon contents.

Deposition thickness increased linearly with the deposition time in the Presence of CH_4 gas. The various interlayers of coating by EDS and X-ray Diffraction were proved as Cr_7C_3 and Fe_3C .

Chromium contents did not affect the preferred orientation of TiC deposit. The deposition was controlled by a mass transport and a surface reaction in case of 1 wt% Carbon steel, but by a surface reaction in case of 1 wt% C-5.25 wt% Cr steel irrespective of deposition temperature.

I. 서 론

보호 피막처리 (protective coating) 를 통하여 재료

의 성질을 개선하고 수명을 향상시키려는 연구가 계속 되어 왔으나 종전까지는 주로 각종 도금법이나 물리증착법 (physical vapor deposition) 에 의존하여 왔다. 최

근에 와서 화학증착법(chemical vapor deposition)이 개발됨으로써 기존의 보호피막 처리법에 비하여 우수한 피막효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 다른제조 방법으로는 만들 수 없는 새로운 재료의 개발이 가능하게 되었다. 화학 증착법을 이용하면 첫째로, 비교적 간단하게 순수한 재료를 얻을 수 있고 둘째로, 증착층의 화학성분 조절이 가능하게 세째로, 고 융점 재료를 용융의 방법을 쓰지 않고 비교적 저온에서 얻을 수 있기 때문에 기계재료, 전자재료, 요업재료의 개발에 이용되고 있다.^{1,2,3,4} 화학증착법을 이용하여 소결 탄화물에 내마모 피복재료로서 가장 경도가 높은 TiC를 피복시켜 절삭용 공구로 사용할 때 그 수명은 4배 이상 증가한다고 한다.

절삭용 공구를 제작할때 공구의 표면은 마모저항과 기계적 인성이 동시에 요구된다. 그러므로 CVD 방법을 이용해서 인성이 큰 steel을 기판으로 해서 그 위에 경도와 마모저항성이 큰 탄화물을 증착하면 그 효과가 크다고 알려져 있다. 이때에는 증착층과 기판 사이에 결합력이 좋아야 하는데 기판 표면에 Co 층을 미리 plating(도금)함으로써 개선할 수 있다고 보고되었다.⁴ TiC 화학 증착시는 반응기체로서 TiCl₄와 탄화수소를 수소분위기에서 사용하게 된다. 탄화수소로서는 주로 CH₄를 사용하여 TiC를 증착한 연구가 많이 있으며 그 외에 프로판, 틀루엔, 에틸렌 등을 사용한 예가 있다. 본 연구에서는 hydrocarbon gas(탄화수소 가스)의 열분해 정도를 고려하여 CH₄를 선택했다. 탄소함량과 크롬함량이 다른 steel위에 CH₄ gas를 이용해서 다음과 같은 목적으로 TiC를 증착하였다. 첫째로 탄소함량(기판내)이 달라짐에 따라 증착속도, 증착층 성장의 우선방향, 그리고 증착층의 형상을 규명하며, 둘째로 증착층내에 생기는 중간상을 규명하며, 세째로 증착기구의 증착층 형성의 겉보기 활성화 에너지를 구한다.

II. 실험방법

본 실험에서 사용한 TiC 화학증착 장치는 3부분으로 즉 feed system, deposition chamber system, exhaust system으로 구성된다. 개략적으로 각 부분을 살펴보면 feed system은 가스 유량계와 TiCl₄ bubbler로 구성되며 deposition chamber 부분은 내경이 44mm이며 길이가 960mm인 mullite tube로 되어 있으며 exhaust system은 가스, 고체 입자들을 거르는 Trap과 수소를 태워주는 burning chamber로 구성된다. 실험에 사용한 기체들의 순도는 H₂(99.999%), N₂(99.999%) CH₄(99.999%)이다. TiCl₄는 액체를 기화시켜 보

내주는데 b.p가 136°C 이므로 TiCl₄ 가스가 지나가는 곳은 저열선으로 200°C로 유지했으며 TiCl₄의 유량은 bubbler의 온도와 H₂ 가스 유량으로 조절이 가능하다. 본 실험은 전 실험을 통해 400 torr에서 시행했으며 bubbler의 온도는 52°C로 항상 일정하게 사용했다.

TiCl₄가 지나가는 stainless steel tube는 각 부위의 온도를 점검하기 위해 일전대를 설치해 일정한 온도(200°C)를 유지했다. 개략적인 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 증착방법은 시편을 chamber에 장입한 후 질소 개스로 3번에 걸쳐서 purging하여 반응관 내를 비활성 분위기로 만든뒤에 H₂ 개스를 흘려주면서 수소 분위기에서 증착 온도까지 가열하였다. 증착 조건을 다음 Table 1에 나타내었다. 증착후에는 300°C 까지 노냉하면서 냉각 도중에 생기는 열적 크랙을 방지했다.

본 실험에서 사용한 기판은 탄소 공구강인 Jis규격으로 SK-3와 냉간 가공용 합금인 SKD12, SKD11, SKD61 그리고 SKD1 등 5가지 종류이다. 시편 크기는 모두 4×10×5mm³의 직육면체 형상을 갖는다. 이 시편을 emery paper로 300, 600, 800, 1000, 1500# 까지 연마한 후 Acetone으로 세척, 시편을 증류수에 다시넣어 ultrasonic cleaner로 세척했다. 증착한 시편은 microbalance로 0.01mg 까지 측정했다. 각 시편의 조성은 다음 Table.2과 같다. 여기서 SK-3과 SKD12는 크롬 함량의 영향에 대해서 연구되었으며 나머

Table 1. Deposition Conditions for a TiC Coating

Reaction	Temp. (°C)	Time (min)	Total pressure (Torr)	Flow Rate TiCl ₄ , CH ₄ H ₂ (cc/min)	Substrate
Gaseous reaction	1050	90	400	72, 90, 3838	SKD 11, SKD 61, SKD 12, SKD 1
"	950, 1000, 1050, 1080	"	"	"	SKD12, SK-3

Table 2. Chemical Composition of Substrate Steels for TiC Coating

Comp Samp	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
SKD 61	0.4	1.0		5.25	1.25	1.05
SK-3	1.0					
SKD 12	1.0		0.6	5.25	1.10	0.25
SKD 11	1.5			11.5	0.8	0.9
SKD 1	2.0		0.6	13		0.3

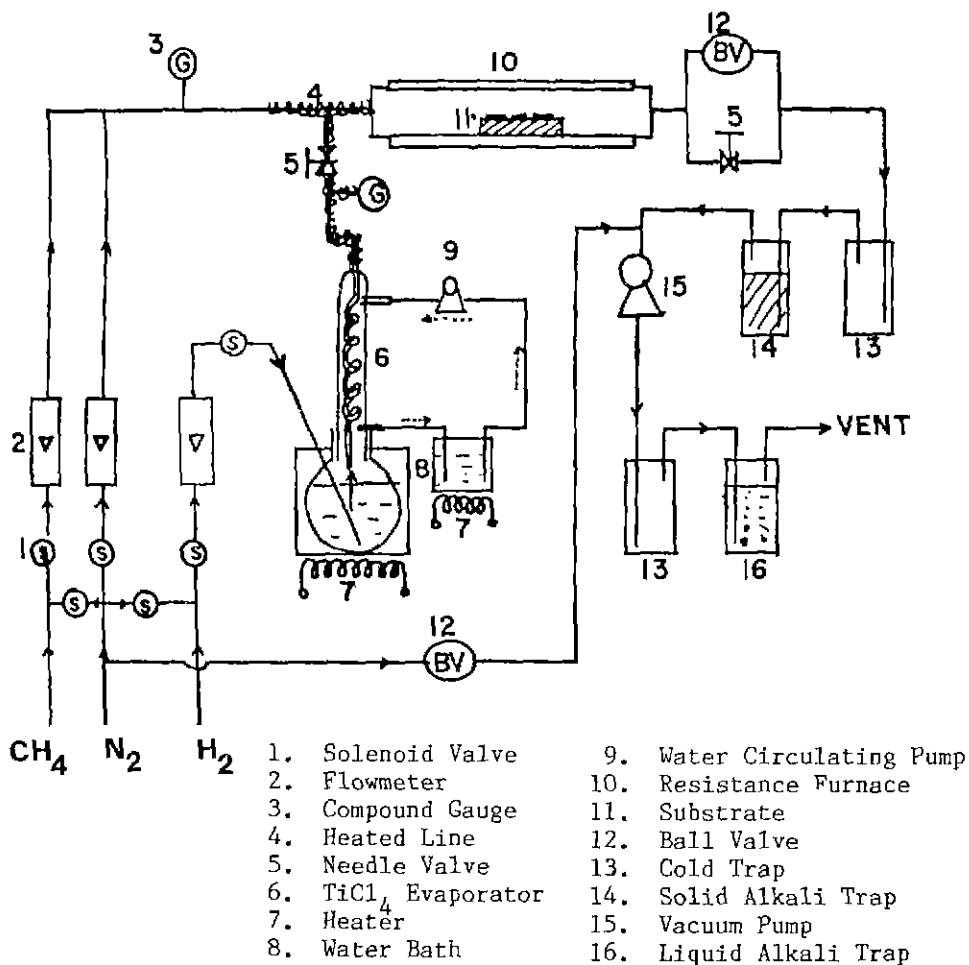


Fig. 1. Schematic diagram of TiC deposition system

지 시편들은 카본 함량의 영향을 조사하기 위해 이용되었다.

TiC 증착층의 성장율은 증착지후의 무게증가를 화학천평 (Metler 사)을 이용하여 측정했으며 증착층의 미세조직은 주사전자 현미경 (Akasi MSM 4c-102)으로 관찰했으며 증착층의 성분분석을 위해 EDAX를 사용하여 line scanning을 함으로써 조사했다.

X-ray로 탄소 함량에 따른 texture coefficient를 구해 탄소함량에 따른 우선 방위를 결정했다. 또한 크롬 함량이 변함에 따라 증착층의 우선방위를 결정하여 증착층의 성장방향성에 미치는 영향을 조사하였다.

본 실험에 사용된 X-ray diffractometer는 필립스사로 Cu target에 Ni filter를 사용했다. 또한 X-ray로 증착층의 우선방위를 결정하기 위해서 Texture coefficient를 구하는 식은 다음과 같다.⁹⁾

$$(T.C.)_i = \frac{\left(\frac{I}{I_0}\right)_i}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{I}{I_0}\right)_i}$$

(T.C.)_i = i 번째 결정면의 texture coefficient

n : number of reflections

I₀ : 표준강도 (standard intensity) ; ASTM data

I : 측정강도 (observed intensity)

III. 실험결과 및 고찰

III-1. 탄소 함량이 TiC 화학증착에 미치는 영향
기판으로는 카본함량이 0.4 w/o (SKD61), 1.0 w/o (SKD12), 1.5 w/o (SKD11), 2.0 w/o (SKD1) 인 공구강을 사용했으며 실험조건으로는 TiCl₄ 가 72 cc/min, CH₄ 가 90 cc/min, H₂ gas 가 3838 cc/min 이고

반응온도는 1050 °C 에서 고정 실험했으며, 반응시간도 90 분으로 일정하게 실험하였다. Fig.2에서 보여 주듯이 기판의 탄소함량이 증가함에 따라 증착층의 무게는 직선적으로 증가한다. gaseous 반응은 반응가스 중의 메탄과 TiCl₄ 가 반응하여 TiC를 형성하나 기판으로 부터 탄소의 확산에 의한 표면반응이 증착반응 초기에 핵생성과 성장에 더욱 영향을 미친다.

TiC 증착에서는 두가지 현상이 전체 반응을 지배한다. 첫째로 기판에서 탄소의 확산이 TiC 증착의 전체 반응을 지배하는 경우로서 이때는 기판표면에 확산해나오는 탄소만에 의해서 TiC 층이 성장함으로 탄소의 확산계수로 설명할 수 있다. 즉 Gary G. Tibbets⁶⁾에 의해서 steel 내에서 탄소의 확산계수는 $D = 0.47 \exp(-1.6 C) \cdot \exp[-(3700 - 6600 C)/RT]$ 로 표현되어 탄소함량이 증가함에 따라 TiC 증착층의 두께는 parabolic 하게 증가하며 Fig.2 에서의 실험결

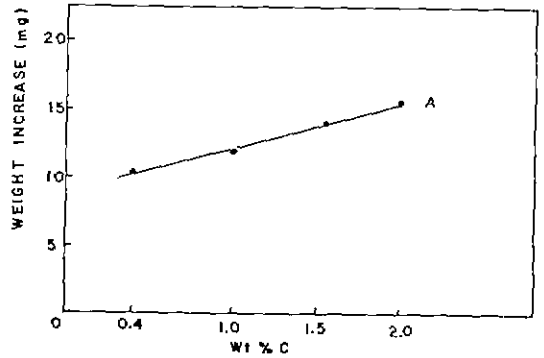


Fig. 2. Weight increase as function of Wt % C in the substrate for gaseous reaction. (A : mC/Ti, 1.25 ; deposition time, 90 min deposition temp., 1050 °C ; system pressure, 400 Torr)

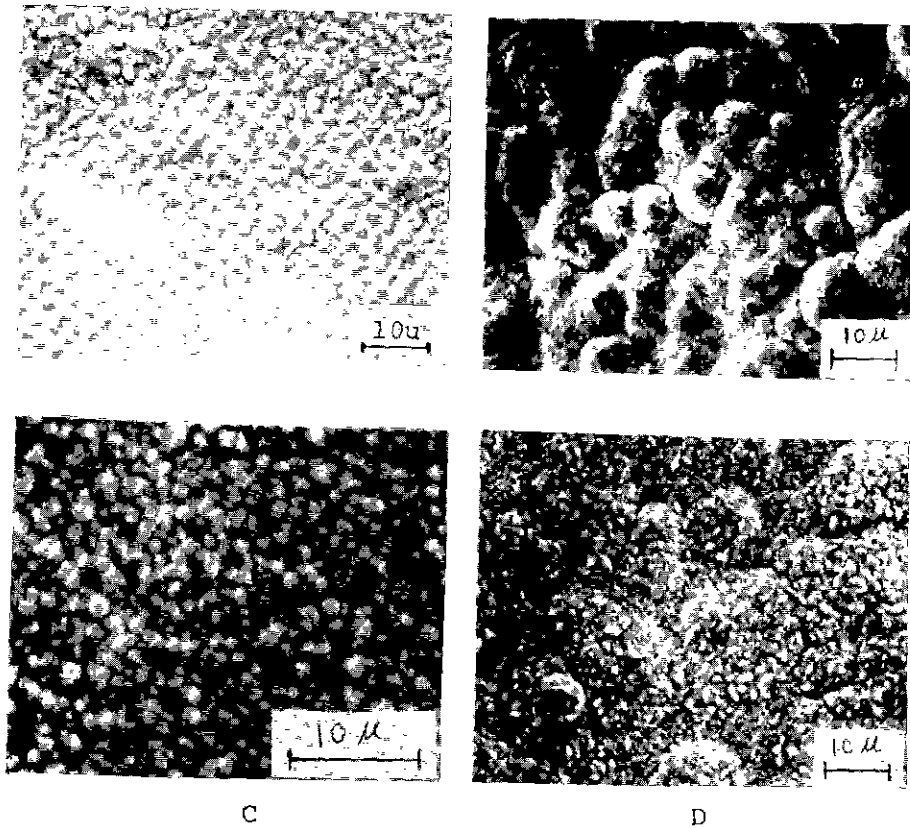


Fig. 3. Scanning Electron Micrographs of the surface appearance of the TiC coating for the gaseous reaction (deposition temp., 1050 °C ; deposition time, 90 min. ; mC/Ti, 1.25 ; system pressure, 400 Torr ; A, SKD61 ; B, SKD12 ; C, SKD11 ; D, SKD1)

과와는 일치하지 않는다. 두번째로는 TiC 층내에서의 탄소의 확산이 전체반응을 지배하는 경우로서 이때는 증착층의 두께와 TiC 층내에서의 탄소의 확산이 전체 반응을 지배하는 경우로서 이때는 증착층의 두께와 TiC 층내에서의 탄소확산계수와 관계는 $d_{TiC} = \sqrt{D_C^{TiC} \cdot t}$ 로 된다(여기서 t는 증착시간). 결국 이 관계식에 의한 것이 실험치와 일치한다. 그러나 탄소함량이 증가함에 따라 증착층 두께가 직선적으로 증가하는 것은 Ramaekers⁷⁾ 등에 의해서 설명한것으로 대략적으로 설명할 수 있다. 즉 이것은 diffusion path 개념으로서 확산경로는 기판의 탄소농도에 의존하는데 TiC/iron 표면 경계에서는 기판이 각 탄소농도에 대해서 TiC의 다른 조성이 기판과 평형에 있게 된다. 결국 확산경로의 차이는 TiC 성장이 다른 속도기구로 이끌게 된다. (참조, ref 7)

Fig.3은 탄소함량과 크롬함량이 다른 시편들을 반응온도 1050°C에서 90분 동안 반응시킨 것을 주사전자 현미경으로 관찰한 표면 조직들이다. A), B), C), D)의 사진들은 Table 2에 나타난 조성을 갖는 시편들에 증착한 TiC의 표면사진이다. 여기서 A), 와 B)를 비교하면 카본(탄소) 함량이 증가함으로 결정립들이 성장해 있음을 알 수 있다. 그러나 C)나 D)를 고찰하면 C)에서는 결정립이 B)보다도 더 미세하게 나타나 보인다. 이것은 카본(탄소)함량이 증가하더라도 크롬함량이 크게 증가함으로 크롬은 초기 TiC증착시 초기핵생성을 촉진시키며 초기 결정립성장을 억제시키는 역할을 한다. 그러므로 결정이 더 미세하게 나타난 것이다. 그러나 D)에서는 더욱 크롬함량이 증가함으로 결정내에 더 미세한 새로운 결정들이 성장하고 있다. Fig.4는 SKD 12 시편에 증착한 TiC증착층의 파단면을 주사전자현미경으로 line scanning 하여 본 것으로 파단면에서의 성분들은 Fe, Cr, Ti 등으로 나타났으며 이들은 탄화물 형성원소들이며 X-ray로 분석한 결과 Fe₃C와 Cr₇C₃, TiC 등으로 밝혀져 이 결과는 PERRY⁸⁾의 결과와 대체적으로 일치한다. X-ray에 의한 Texture coefficient를 Table 3에 나타내었다. 우선 망위를 살펴보면

0.4w/o carbon steel: moderate (200) fiber texture,
 1.0w/o carbon steel: moderate (222) fiber texture,
 1.5w/o carbon steel: weak (113) fiber texture,
 2.0w/o carbon steel: moderate (222) fiber texture
 탄소함량에 따라 서로 다른 방향성을 나타내나 강한 우선방위를 나타내지 못하고 있다. 이는 기판내에 존재하는 크롬이 hydrocarbon 반응에 영향을 미쳐 나타내는 결과로 생각되며, 이것은 Gass¹⁰⁾ 등이 설명

했듯이 탄화물 생성원소들이 기판내에 존재할 경우에는 hydrocarbon 반응에 영향을 준다는 사실과 잘 일치한다.

III - 2. 증착온도가 TiC 화학증착에 미치는 영향

Gaseous reaction 에서는 TiC의 탄소 source가 기판내에 존재하는 카본에 의한 substrate reaction과 탄

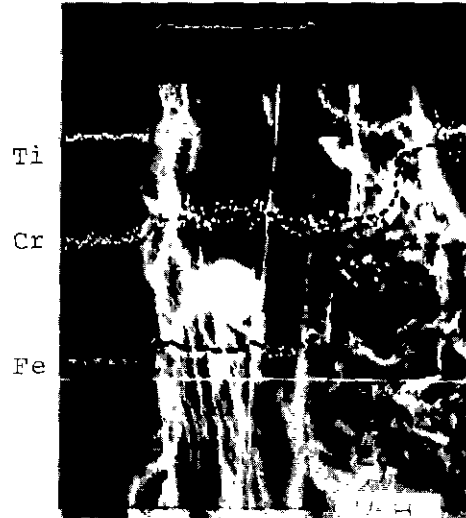


Fig. 4. Line scanning electron micrograph of fracture surface of TiC coating layer deposited for 90 min. (substrate: SKD 12, deposition temp.: 1050°C, total gas flow rate: 4 l/min, mC/Ti: 0.018, system pressure : 400 Torr.)

Table 3. X-ray Diffraction intensities and Texture Coefficients with wt % C Content. (deposition temp., 1050°C ; mC/Ti, 0. 018; total Gas flow rate, 4l/min ; Deposition Time 90 min ; System Pressure, 400 Torr)

hkl	wt % C	0.4	1.0	1.5	2.0
		I _o , I, T.C	I T.C	I T.C	I T.C
111	80	33 0.7	92 0.8	56 0.8	100 1.0
200	100	100 1.6	62 0.4	100 1.1	70 0.6
220	50	19 0.6	100 1.4	39 0.9	78 1.2
113	30	19 1.0	32 0.8	35 1.3	29 0.7
222	10	6.5 1.0	22 1.6	8.6 1.0	19 1.5

** I_o : standard intensity (ASTM data)
 I : observed intensity
 T.C : texture coefficient

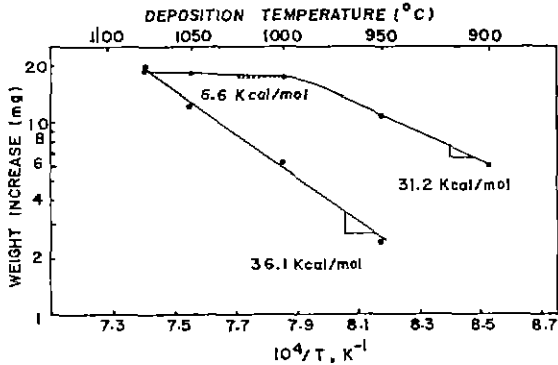


Fig. 5. Dependence of weight increase of the coating layer on the reciprocal temperature for the gaseous reaction deposited for 90 min. (open circle; SK-3, close circle; SKD 12, mC/Ti , 0.018; system pressure, 400 Torr; total gas flow rate 4 l/min)

소 source 가 기상의 메탄(CH₄) 가스에서 오는 hydrocarbon 반응이 동시에 일어나는데 반응 초기에서는 substrate 반응이 증착반응을 지배하다가 TiC 증착층이 성장 할수록 hydrocarbon 반응이 주로 성장을 지배한다. 증착온도에 따른 증착속도의 변화는 증착반응의 지배기구가 무엇인가를 설명하는데 매우 중요한 척도가 된다고 보고되었다.⁹⁾ 증착온도에 따른 증착속도의 변화를 Arrhenius plot 했을때 기울기, 즉 활성화 에너지가 10 Kcal/mole 정도로 비교적 작은 경우에는 전체 반응이 물질전달에 의해서 지배받고 활성화 에너지가 수십 kcal/mole 정도로 클 때에는 표면반응에 의해서 증착반응이 지배된다고 알려져있다.

TiC 층의 성장은 열적활성화 과정이므로 gaseous reaction 에서 성장물의 온도 의존성은 Δ

$$\Delta\omega_0 = A_0 \exp\left(-\frac{Q_0}{RT}\right)$$

A₀ : constant

Q₀ : 결보기 활성화 에너지

증착반응의 기구와 활성화 에너지에 기관내에 존재하는 크롬의 영향을 조사하기 위해 fig.5에 증착온도와 무게증가를 지수적으로 나타내었다. 위 식에 의해서 결보기 활성화 에너지를 구해보면 크롬이 전혀 없는 SK-3의 경우에 1000°C 까지는 31.2 Kcal/mole로 표면반응에 의해서 증착반응이 지배되며 1000°C 이상에서는 6.6 Kcal/mole로 물질전달에 의해서 지배 받는다. 그러나 크롬이 4.5 w/o 들어있는 SKD 12는 온

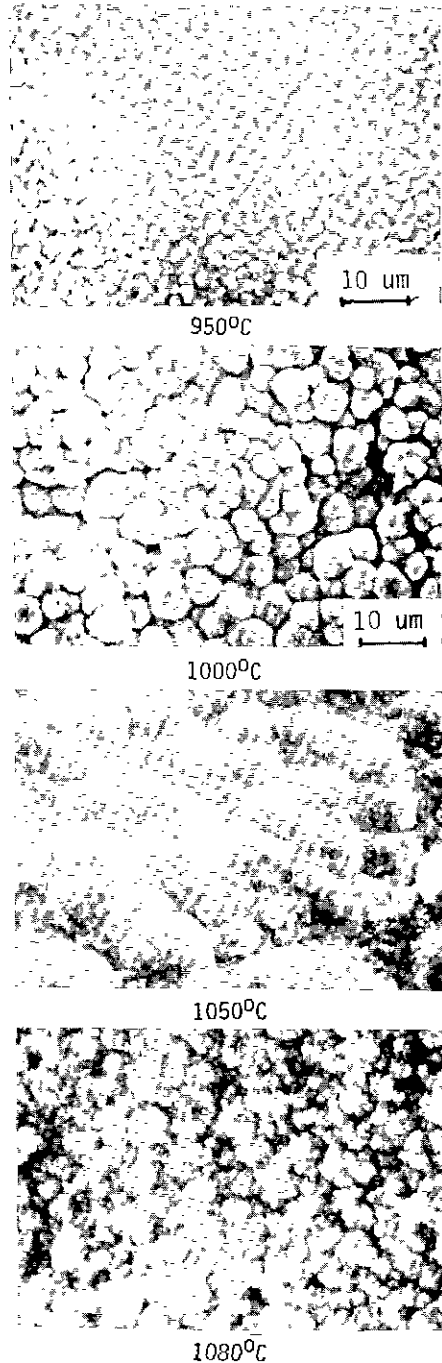


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surface appearance of the TiC coating for the gaseous reaction at different deposition temp. (deposition time, 90 min ; mC/Ti , 1.25 ; system pressure, 400 Torr ; substrate, SKD 12)

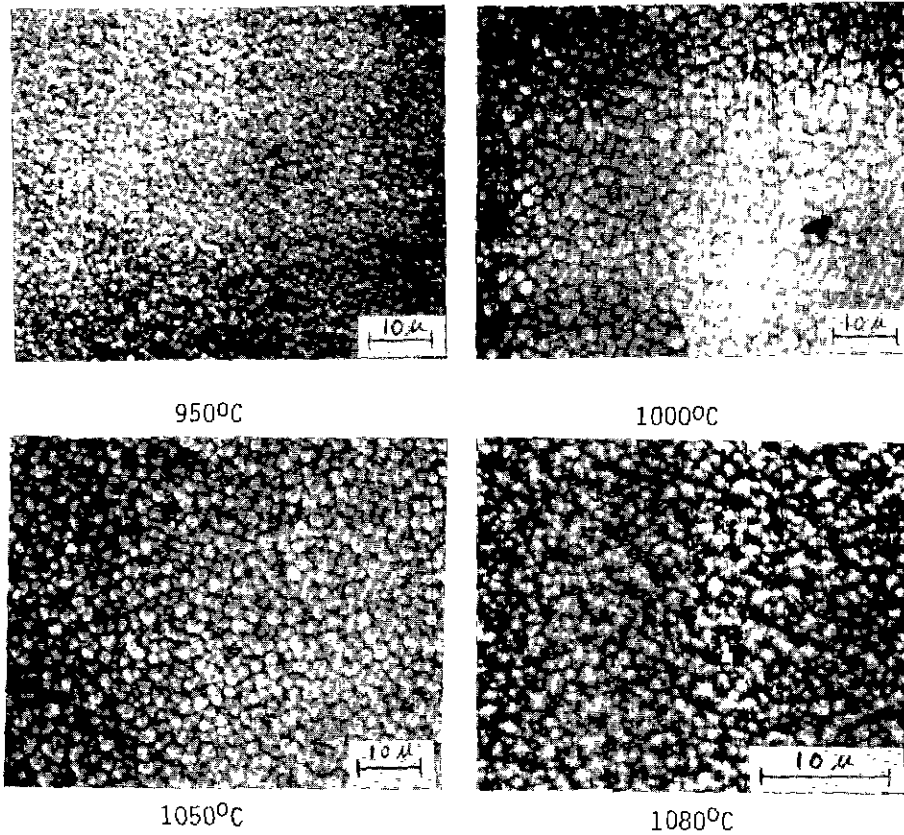


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the surface appearance of the TiC coating for the gaseous reaction at different deposition temperatures. (deposition time, 90 min; n_C/Ti , 0.018 ; substrate, SK-3)

도에 관계없이 표면반응에 의해서 지배받으며 활성화 에너지는 36.1 Kcal/mole 로 나타났다. 여기 SKD 12 에서 물질전달의 지배영역이 없는 것은 Ref¹⁰⁾에서의 설명처럼 크롬은 hydrocarbon 반응을 활성화 시켜서 개스상에서는 반응개스의 공급을 원활히 해주나 기판 내의 카본화합물을 억제하므로 표면반응이 지배되며 표면반응의 활성화 에너지도 SK-3 보다는 큼을 알 수 있다. Fig.6 과 Fig.7 은 SKD12 와 SK-3 의 기판에 증착한 TiC 의 증착온도에 따른 증착층의 표면 미세조직을 나타내고 있다. SK-3 의 미세조직은 950°C 의 비교적 낮은 온도에서 결정립이 미세하게 균일하게 분포되며 온도가 증가함에 따라 서서히 결정립은 조대화 되다가 1080°C 에서는 작형을 갖는 결정립들을 보이고 있다. 즉 낮은 온도에서는 탄소의 확산속도가 느리므로 결정성장이 제어되다가 온도가 높아지면서 표면반응은 활발해지고 물질전달이 전체반응을 제어하

로 결정립은 균일하게 성장할 수가 있다. 그러나 SKD 12 의 경우를 보던 낮은 온도인 950°C 에서는 결정립이 미세하게 분포되나 온도가 높아지면서도 계속 표면반응이 지배되므로 균일하게 (SK-3 처럼) 성장하지 못하고 특정방향으로 성장이 급격히 진행되어 군데 군데 조대화된 결정립들을 보이고 있다. Table. 4 는 SKD 12 와 SK-3 의 온도에 따른 texture coefficient 를 나타내고 있다. SKD 12 와 SK-3 에서는 전 온도에 걸쳐서 (222) 면의 우선방위를 가지나 1080°C 에서 SK-3 가 불규칙해질 뿐 SKD 12 는 그대로 (222) 면을 고수한다. 이것으로 기판내의 크롬은 결정성장의 성장방향성에는 아무런 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

VI. 결 론

탄소함량과 크롬함량이 다른 강철위에 TiC 증착의 경우에 다음과 같은 결론을 얻었다.

Table 4. X-ray Diffraction Intensities and Texture Coefficients with Deposition Temp. for gaseous Reaction.

(Deposition time, 90 min; mC/Ti , 0.018 ; total gas flow rate, 4 l/min. substrate: SKD12, SK-3)

hkl	TEMP.	950°C				1000°C				1050°C				1080°C			
	STEEL	SK-3		SKD 12		SK-3		SKD 12		SK-3		SKD 12		SK-3		SKD 12	
	I_0 I, T.C	I	T.C	I	T.C	I	T.C	I	T.C	I	T.C	I	T.C	I	T.C	I	T.C
111	80	80	0.7	100	1.1	73.8	0.7	100	1.0	100	0.8	92.3	0.8	54	0.6	58	0.7
200	100	100	0.7	98.5	0.8	100	0.8	92.9	0.7	91	0.6	62	0.4	24	0.2	100	1.0
220	50	66	0.9	52.5	0.9	68	1.0	86	1.3	90	1.1	100	1.4	100	1.6	41	0.8
113	30	33	0.8	22	0.6	32	0.8	28	0.7	37	0.8	32	0.8	64	1.7	18	0.6
222	10	26	1.9	19	1.6	23	1.7	16	1.3	29	1.8	22	1.6	12	0.9	21	2.0

첫째로, 탄소함량에 따른 증착층의 성장은 모두 직선적으로 증가하며 우선방위는 서로 다르게 존재했다.

둘째로, 강속의 크롬은 기판내의 카본의 확산을 억제시키며 성장방향에는 아무런 영향을 미치지 못한다.

세째로, *SK-3은 온도에 따라서 표면반응과 물질전달반응이 증착기구를 지배하나 **SKD 12는 온도에 무관하게 표면반응에 의해서 지배된다. 즉 *SK-3은 1000°C까지는 활성화 에너지가 31.2 Kcal/mole로 표면반응에 의해서 지배되며 1000°C 이상에서는 활성화 에너지가 6.6 Kcal/mole로 물질전달에 의해서 지배된다. **SKD 12는 활성화 에너지가 36.1 Kcal/mole로 온도에 관계없이 표면반응에 의해서 지배된다.

REFERENCES

1. S. Motojima and K. Sugiyama, "Chemical Vapor Deposition of Tantalum Diboride" *J. Mat. Sci.* **14**, 2859 (1977).
2. G. Blandent, Y. Lagarde, J.P. Morlevat and G. Uny "Chemical Vapor Deposition of Titanium Diboride" 6th Int. Conf. on C.V.D. 330 (1977).
3. G. Constant, A. Lebugle, G. Montel and A. Zaouk, "LOW Temperature Chemical Vapor Deposition of Epitaxial GaAs using a

Coordination Compound" 7th Int. Conf. on C.V.D. 239 (1979).

4. Takehiko Takahashi, Kohzoh Sugiyama, and kensuke Tomita, "The Chemical Vapor Deposition of Titanium Carbide Coatings on Iron" *J. Electrochem. Soc.* **114**,(12) 1230 (1967).
5. C. S. Barrett and T. B. Massalski, Structure of Metals, Pergamon, Oxford, 1980, p. 205
6. Gary G. Tibbetts, "Diffusivity of Carbon in Iron and Steels at High Temperatures", *J. Appl. phys.* **51**(9), 1980 pp4813-4816.
7. P.P.J. Ramaekers and F.J.J. Van Loo, "The Growth of TiC on Iron-Carbon Substrates by CVD" Euro CVD 4th (1983) pp546-552.
8. A.J. PERRY, E. HORVATH, "Interlayers Formed in the Carbide Coating of Steel by Chemical Vapor Depositrin" *Thin Solid films*, **62** (1979) pp133-143.
9. T.M. Besmann and K.E. Spear, "Analysis of the Chemical Vapor Deposition of Titanium Diboride" *J. Electrochem. Soc.*, **124**(5), 790 (1977).
10. H. Gass, H. Mantle and H.E. Hinterman., "The Influence of Co on the Nucleation and Preliminary Growth of TiC" 5th Int Conf. on C.V.D. 102 (1975).

* SK-3 (1.0 w/o C)

** SKD12 (1.0 w/o C, 5.25 w/o Cr)