

化學燕着(CVD)법에 의한 TiC 燕着 時 燕着條件이 被覆 超硬合金의 抗折力에 미치는 影響

李健雨, 吳在賢, 李住完 *

연세대학교 공과대학 금속공학과

* 대한 중석광업 (주) 중앙연구소

Effects of Coating Parameters on Transverse Rupture Strength of Cemented Carbide Coated with Titanium Carbide by CVD Process.

K. W. Lee, J. H. Oh and J. W. Lee *

Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University, Seoul, 120 - 749

* Central R & D, Korea Tungsten Mining Co., Kyungbuk, 711 -860

Abstract

Investigations have been made in order to improve the toughness of TiC coated Cemented Carbide tools by CVD. The effects of coating parameters on TiC layer and eta phase and the effects of the thickness of TiC Coated layer and eta phase on TRS were studied.

1. 緒 論

切削工具로는 炭化 텅스텐(WC)과 코발트(Co)를 主成分으로 한 超硬合金이 주로 使用되어 왔으나, 工具壽命을 延長시키기 위하여 被覆 切削工具에 대한 被覆研究가 활발히 進行되어 왔다. 被覆方法으로는 高溫으로 加熱된 母材(substrate) 表面위로 反應가스를 通過시켜, 化學的反應에 의해 母材表面에 顯 하는 材料를 燕着시키는 化學燕着法(chemical vapor deposition)과, 比較的 낮은 溫度에서 行할 수 있는 物理燕着法(physical vapor deposition) 등이 있다. 一般적으로 化學燕着法에 의해 被覆된 材料는 耐磨耗性, 耐酸化性 등이 向上되는 반면에 相對적으로 韌性(toughness)이 低下되는 短點이 있기 때문에, 化學反應시 일어나는 韌性低下를 줄이는 方法의 開發이 當面 課題로 되어있다.^{1,2)}

이와 같은 觀點에서 本 研究는 化學燕着法에 의한 TiC 被覆超硬 切削工具의 韌性을 向上시킬 目的으

로, ① TiC 燕着條件이 TiC 層 및 Eta(η)相層(被覆層과 母材 사이에 生成)의 두께에 미치는 影響과 ② TiC 層 및 η 相層의 두께가 抗折力(transverse rupture strength)에 미치는 影響 등을 調査, 檢事 하였다.

2. 實驗方法

2.1. 實驗裝置 및 實驗

本 實驗에서 使用된 裝置는 그림1과 같다. 使用된 氣體는 H₂(純度: 99.999%), Ar(99.99%), N₂(99.995%) 및 CH₄(99.9%)이었다. 각 氣體의 不純物(水分, O₂, CO₂, CO)은 分子체(molecular sieve)와 Cu-chip에 의해 除去되었다. 氣體의 流量은 flowmeter(Lab-Crest Century)®를 使用하여 調節하였으며, TiCl₄(l)은 氣化層(vaporizer) 內로 流入된 carrier gas(H₂)에 의해 運搬되고, TiCl₄(g)의 流量은 carrier gas의 流量과

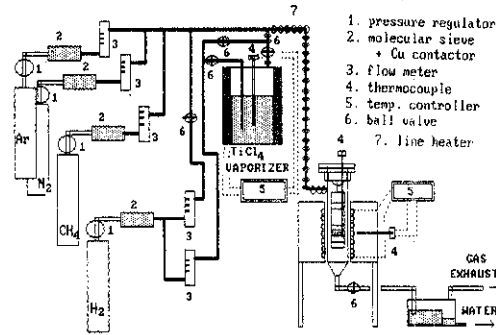


Fig. 1. Schematic diagram of TiC coating apparatus.

氣化層의 溫度를 變化시켜 調節하였다. 加熱爐는 kantall線을 發熱體로 한 電氣爐(容量:5kw, Max. Temp. : 1080℃)이며, 內徑 82mm의 stainless steel tube로 된 垂直型의 chamber 內로 反應가스를 위에서 아래로 通過 시키고, 試片은 스텐레스鋼網위에 裝入하였다. 氣相方法은 反應 챔버 內 存在하는 空氣나 酸素를 몰아내기 위해 N₂가스(혹은 Ar 가스)를 2 l/min의 流量으로 30分間 purging하였다. 그런 후 H₂ 가스를 1 l/min의 流量으로 通過시키면서 反應 챔버가 氣相溫度에 到達할 때까지 加熱시켰다. 溫度를 올리는 동안 母材중에 存在하는 炭素가 H₂가스에 의해 脫炭되는것을 防止하기 위해 條件에 따라서는 CH₄ 가스를 H₂가스와 함께 爐內로 通過시켜 주기도 하였다. 反應溫度에 到達하면 carrier 役割과 reduction 役割을 하는 H₂가스를 氣化槽로 通過시키고, 餘分의 水素는 가스의 濃度調節과 가스 流速을 빠르게 하기 위하여 氣化槽를 통하지 않고 by-pass line 을 통하여 CH₄가스와 함께 反應 챔버 內로 流入시켰다. 氣相反應은 大氣壓下에서 行하였고, 反應溫度(900-1050℃)에서 反應가스인 H₂, TiCl₄, CH₄ 가스를 流入시켜 母材 表面에 TiC를 氣相시키며, 氣相反應이 끝나면 CH₄, TiCl₄가스(carried by H₂)의 流入을 中止시키고, H₂(by pass) 가스만 通過시키면서 爐冷시켰다.

本實驗은 TiC 氣相條件이 TiC層과 η 相層 두께에 미치는 影響과 TiC層 및 η 相層 두께가 抗折力(transverse rupture strength)에 미치는 影響을 檢討하는데 目的이 있으므로, ① 氣相溫度에 따른 TiC層과 η 相層의 두께 變化와 氣相反應의 活性化 에너지(activation energy) 값을 求하였고, ② TiC 氣相시 CH₄/TiCl₄ 流量比에 따른 TiC層과 η 相層 두께 變化 調査하였고, ③ 氣相溫度까지 溫度를 올리는 동안 使用된 窒氣(가스)(CH₄/H₂)의 流量比

에 따른 TiC層과 η 相層의 두께 變化를 調査하였다. 각각의 氣相條件은 表 1에 나타내었다.

Table. 1. Experimental parameters for TiC deposition.

Temp. (°C)	Total flow rate (ml/min)	Partial pressure (torr)			Time (hr)	m (C/Ti)	Ratio of CH ₄ /H ₂ (during heat-up)
		CH ₄	TiCl ₄	H ₂			
900 950 1000 1050	6,120	7.5	7.5	745.0	2	1	0.02 (20 ml /1000 ml)
1020	6,060	0	7.5	752.5	2	0	0
	6,090	3.7	7.5	748.8		1/2	
	6,120	7.5	7.5	745.0		1	
	6,180	14.8	7.4	737.8		2	
	6,240	22.0	7.3	730.7		3	
	6,360	35.8	7.2	717.0		5	
6,540	55.8	7.0	697.2	8			
1020	6,810	14.8	7.4	737.8	2	0	
						0.02	
						0.04	
						0.06	
						0.10	
0.14							

(Total pressure = 760 torr)

2. 2. 試片

使用된 試片은 WC-Co-MC 合金(MC:TiC+TaC)으로서 抗折力시험 ASTM 規格(B406-76)인 5.4×6.7×19.7mm 長方形이었다. 그리고 母材와 被覆層과의 結合力을 좋게 하기 위하여 試片을 알코올과 超音波 洗滌器로 洗滌, 乾燥한 後 氣相 하였다.

2. 3. 氣相層 두께, 微細組織 및 抗折力 觀察

被覆層의 두께測定은 calotte grinding 方法을 利用하였으며, 氣相層의 組織을 觀察하기 위하여 光學 顯微鏡과 走査電子顯微鏡(SEM)을 使用하였다.

被覆 超硬工具의 韌性(toughness)을 測定하기 위하여서는 抗折力 試驗을 行하였다. 抗折력은 보통 3점 구부림 시험에 의해 구하며, $\sigma_m = 3/2 PL/bh^2$ 式으로 나타낼수 있다. (σ_m : 항折력, P: 파괴하중, b: 시험편의 폭, h: 시험편의 두께, L: 받침사이 거리)

3. 實驗結果 및 考察

3. 1. 氣相溫度가 TiC 氣相에 미치는 影響

TiC 氣相反應은 그림 2에 나타난 것처럼 炭素가 供給되는 形態에 따라 두 가지로 區分 된다. 즉 母材 內部の 炭素가 表面으로 擴散되어 나와 母材表面에 吸着된 TiCl₄와 反應하여 TiC가 氣相될 境遇 substrate reaction'이라 하고, 炭化水素 氣體(hydrocarbon gas)로부터 炭素가 供給되어 TiC가 氣相될때 'hydrocarbon reaction'이라고 한

다. 그러나 두 反應이 同時에 일어나 (overall reaction) 는것이 一般的이다. 3, 4)

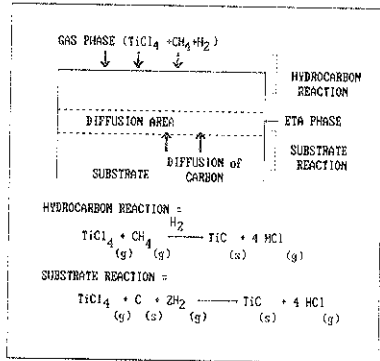


Fig. 2. TiC deposition mechanism. (Ref. 1)

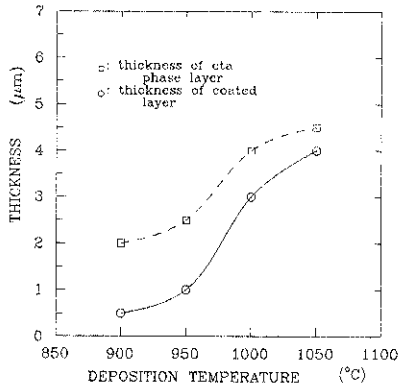


Fig. 3. The effects of coating temperature on the thickness of TiC layers and eta phase. (deposition time = 2hr., m(C/Ti) = 1, total flow rate = about 6 l/min., pressure = 760 torr)

따라서 母材內에 炭素가 存在하면, 炭化水素 가스를 使用하지 않아도 TiC 가 아주 느린 速度로 生成될 수 있다. 5) 그림 3에 蒸着溫度에 따른 TiC층과 η 相층의 두께 變化를 나타내었다. 蒸着溫度가 增加할수록 TiC층 蒸着溫度 增加가 η 相층의 生成速度 增加보다 빨라지고 있는데, 이는 substrate reaction보다 hydrocarbon reaction의 溫度依存性이 크기 때문이며, 卽 CH_4 가스에 의한 TiC 蒸着率의 溫度依存性이 substrate reaction에 利用되는 炭素의 擴散速度의 溫度依存性보다 크기 때문이라고 생각된다. 4)

그림 4는 TiC 蒸着率을 Arrhenius plot한 그림이다. 本實驗條件에서의 TiC 蒸着反應의 activation energy 값은 47.5 kcal/mole 이 얻어졌다. 本實驗條件에서의 TiC 蒸着反應이 表面反應에 의해 支配

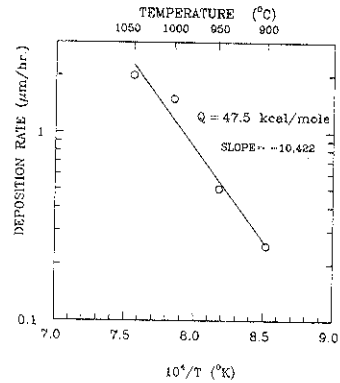


Fig. 4. Arrhenius plot of deposition rate of TiC. (2hr., m(C/Ti) = 1, 6 l/min., 760 torr)

되는지 mass transfer에 의해 支配되는지를 明確하게 說明하기는 어렵지만, 溫度依存性이 크므로 全體反應이 表面反應에 의해 支配된 確率이 더 크다고 생각된다.

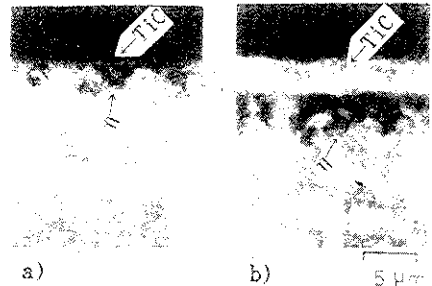


Photo 1. Optical micrographs of TiC layers. (black phase: eta phase) (deposition time = 2hr., m(C/Ti) = 1, total flow rate = about 6 l/min., pressure = 760 torr) a) 950°C b) 1050°C * etched by murakami solution.

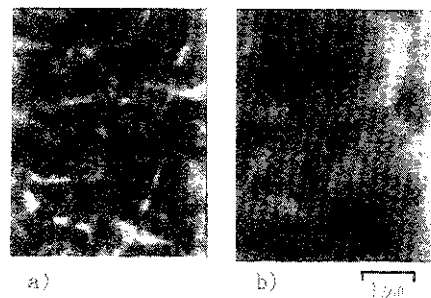


Photo 2. SEM micrographs of TiC layer (deposition time = 2hr., m(C/Ti) = 1 total flow rate = about 6 l/min., pressure = 760 torr) a) 950 b) 1050

寫眞 1 및 寫眞 2의 組織 斷面 및 噴着層 表面寫眞은 噴着溫度가 높아질수록 TiC 層과 η 相層의 두께가 增加하고, TiC층의 grain size 도 粗大해 짐을 보여주고 있다.

3.2. 反應가스 ($CH_4/TiCl_4$)의 流量比가 TiC 噴着에 미치는 影響

그림 5에 反應가스 ($CH_4/TiCl_4$)의 流量比에 따른 TiC層과 η 相의 두께 變化를 나타내었다. CH_4 對 $TiCl_4$ 流量比 ($m(C/Ti)$)가 增加할수록 被覆層 두께가 增加하고 있으나, η 相層 두께는 $m(C/Ti)=CH_4/TiCl_4=1/2$ 까지 減少하다가 그 以上에서는 變化가 없다. CH_4 流量比가 增加할수록 被覆層두께

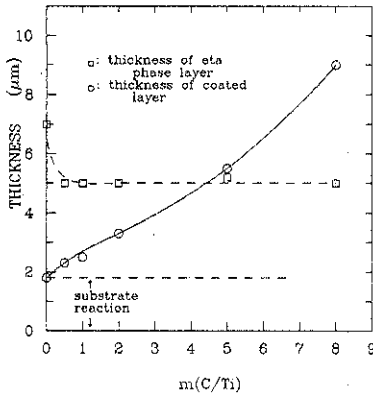


Fig. 5. The effects of $m(C/Ti)$ on the thickness of TiC layers and eta phase. (deposition time = 1020 2hr., 6 l/min., 760 torr)

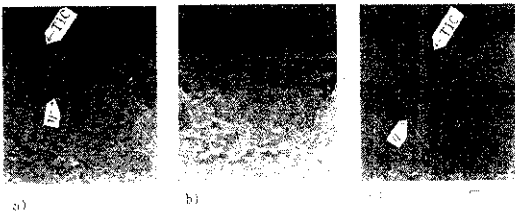


Photo 3. Optical micrographs of TiC layers. (deposition time = 1020 °C, 2hr., 6 l/min., 760 torr)
 a) $m(C/Ti) = 0$ b) $m(C/Ti) = 1/2$
 c) $m(C/Ti) = 8$

가 增加하는 理由는, 炭化水素 氣體의 粉塵이 커질수록 核生成이 많이 일어나 噴着率이 增加하기 때문이다. 그리고 이때 被覆層의 grain size는 微細해 진다고 알려져 있다. 3, 4, 6, 7) $m(C/Ti)=0$ 즉 substrate reaction에 의해 TiC가 噴着된 樣相을 사진 3에 나타내었다. 母材內部的 炭素가 表面으로 移動 하여 $TiCl_4$ gas와 反應하여 TiC를 噴着 시키므로 母材表面에 상당한 두께의 η 相이 生成되었다. $m(C/Ti)$ 를 增加시키면 hydrocarbon reaction에 의해 母材表面에 噴着된 TiC層이 母材로 부러의 炭素擴散을 妨害하여, substrate reaction이 抑制되어 η 相層의 두께가 減少하게 된다. 그런데 그림 5 및 寫眞 3에서 보는 것 처럼 $m(C/Ti)=1/2$ 以上에서는 η 相層 두께 變化를 거의 나타내지 않고 있다.

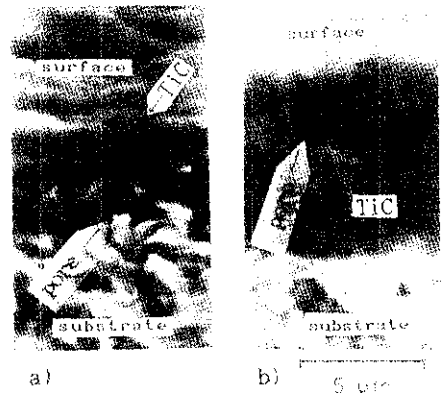


Photo 4. SEM micrographs of fractured TiC layer. (deposition time = 1020 °C, 2hr. 6 l/min., 760 torr)
 a) $m(C/Ti)=0$ b) $m(C/Ti)=8$

그 理由는 $m(C/Ti)$ 이 $1/2$ ($CH_4=3.7$ Torr, $TiCl_4=7.5$ Torr) 以上일 境遇에는 hydrocarbon reaction을 일으키기에 充分한 CH_4 濃度가 母材表面에 存在하기 때문에, hydrocarbon reaction에 의해 噴着된 TiC層에 의해 C 擴散이 抑制되기 때문으로 생각된다. substrate reaction ($m(C/Ti)=0$, 사진 4-a)에 의한 TiC 噴着 시에는 噴着層과 母材사이 (η 相)에 $1/\mu m$ 以下의 작은 氣孔(pore)들이 많이 存在하며, CH_4 流量을 增加시킬수록 TiC層內에 存在하는 氣孔 量이 增加하고 있다. (사진 4-b). TiC層 內에 氣孔이 存在하는 理由는, CH_4 分壓이 크면 母材表面에 free carbon이 存在하게 되고 5), 이 free carbon이 擴散에 의해 移動하기 때문

이라고 생각된다. 그리고 CH_4 분압이 낮은 경우 母材와 噴着層 사이에 pore가 생기는 理由は, i). 母材 ($d: 12.46g/cm$) 보다 높은 密度를 가지는 η 相 ($d_{theo}: 15.06g/cm$) 이 生成될 때 부피 收縮 (shrinkage)이 일어나기 때문과, ii). 母材中の 炭素와 텅스텐(W)이 TiC層으로 擴散 (TiC層으로부터의 Ti 擴散은 거의 無視됨)³⁾하기 때문이라고 알려져 있다. (Kirkendall porosity)⁸⁾

3.3. 脫炭 防止用으로 添加된 CH_4 流量 變化가 TiC 噴着에 미치는 影響

그림 6은 噴着溫度까지 加熱시킬 동안 還元性 雰囲気를 維持하기 위하여 通過시켜 주는 水素가스 中에는 添加된 CH_4 流量比 變化에 따른 TiC層과 η 相層 두께 變化를 나타낸 것이다. 昇溫시 CH_4 分壓이 높은 수록 TiC층 두께는 다소 增加하였으나, η 相層의 두께는 減少하였으며, CH_4 分壓變化는 TiC 보다 相成率에 더 影響을 주고 있다. 噴着溫度까지 昇溫시킬 동안 CH_4 가스를 水素가스 中에 添加해 주면 母材 內의 炭素가 脫炭되는 것을 防止해 줄 뿐만 아니라, CH_4 가 分解해서 生成된 炭素가 母材 內로 浸炭한다. 그리고 浸炭된 炭素가 母材表面으로 擴散 移動하여 噴着反應을 活潑하게 進行시키므로 TiC層 두께가 두꺼워지고, 噴着反應 前에 母材 內에 存在하는 炭素량이 增加하므로 η 相의 生成率도 낮아질 것으로 생각된다. H. Suzuki 등에 의하면⁹⁾ 高炭素 超硬合金 母材 일수록 η 相두께가 減少하며 η 相과 母材 사이의 TiC層은 表面部の TiC層 보다 微細한 組織을 가지며 이 微細한 組織은 母材 中の W과 C이 TiC層으

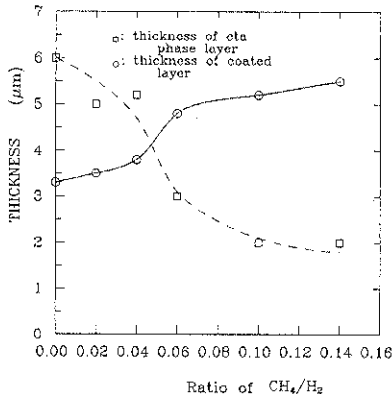


Fig. 6. The effects of ratio of CH_4/H_2 during heat-up on the thickness of TiC layers and eta phase. 1020°C, 2hr., 6 l/min., m(C/Ti)=2

로 擴散하여 TiC-WC 고용체로 존재하는 것으로 분석되고 있다.

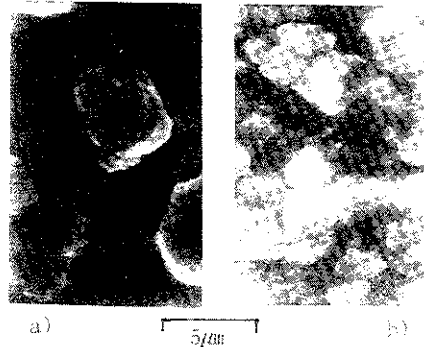


Photo 5. SEM micrographs of TiC layers. 1020°C, 2hr., 6 l/min., m(C/Ti) = 2
a) $CH_4/H_2 = 0$ b) $CH_4/H_2 = 0.14$

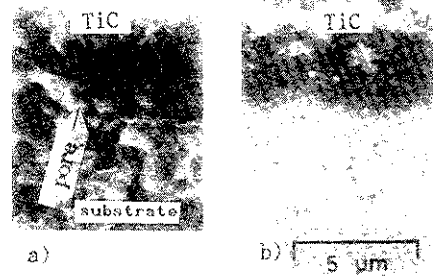


Photo 6. SEM micrographs of fractured TiC layer. 1020°C, 2hr., 6 l/min., m(C/Ti) = 2

寫眞 5 및 6의 SEM 組織을 보면 CH_4/H_2 比가 增加할수록 TiC층의 grain size가 微細하고, η 相層이 두꺼운 $CH_4/H_2=0$ (사진 6 a)의 境遇 TiC層과 母材 사이에 存在하는 氣孔數가 많은 반면, η 相層이 얇은 $CH_4/H_2=0.14$ (寫眞 6 b) 境遇에는 TiC層과 母材 사이에 存在하는 氣孔數 (또는 크기)가 적어진 을 알 수 있다.

3.4. 噴着條件이 抗折力 (TRS) 에 미치는 影響

噴着溫度 變化에 따른 抗折力變化를 表 2와 그림 7에 나타내었다. 抗折力 값은 同一條件에서 7개의 試片을 測定하여 平均한 값이며, 最大値와 最小値의 差異는 20-30kpsi 이었다. 噴着溫度가 높아질수록 TRS 값이 떨어졌으며, 이때 TiC層과 η 相層의 두께는 增加하였다. m(C/Ti) 變化 및 TiC층 두께 變化에 따른 抗折力變化를 表 3과 그림 8에 나타내었다

Table. 2. The effects of temperature on T.R.S. and thickness of deposited layer.

Temp (°C)	d η (μ m)	d _{TiC} (μ m)	d _T (μ m)	T R S (kpsi)
900	2.0	0.5	2.5	225
950	2.5	1.0	3.5	235
1000	4.0	3.0	7.0	190
1050	4.5	4.0	8.5	175

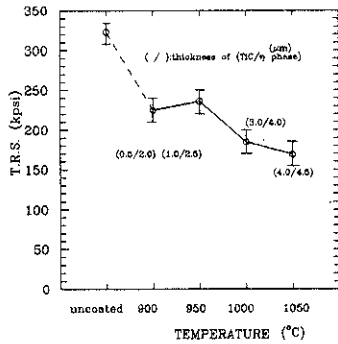


Fig. 7. The effects of deposition temperature on TRS. (2hr., m(C/Ti)=1, 6l/min., 760 torr)

Table. 3. the effects of m(C/Ti) ratio on T.R.S. and thickness of deposited layer. (deposition temp. =1020 °C, 2hr., 6 l/min., 760torr)

m (C/Ti)	d η (μ m)	d _{TiC} (μ m)	d _T (μ m)	T R S (kpsi)
0	7.0	1.8	8.8	198
1/2	5.0	2.3	7.3	215
1	5.0	2.5	7.5	210
2	5.0	3.3	8.3	203
5	5.2	5.5	10.7	183
8	5.0	9.0	14.0	178

TiC 噴着 時 CH₄ 分壓을 增加시키면 m(C/Ti) =1/2까지는 抗折力이 다소 增加하다가 그 以上에서는 低下하였다. η 相層두께가 同一한 境遇 TiC層 두께가 增加할수록 抗折力이 低下하고 m(C/Ti)가 0에서 1/2로 변화 과정에서 TiC層 두께가 다소 增加하더라도 η 相層두께가 減少할 境遇 抗折力이 增加함을 알수 있다. 噴着溫度까지 昇溫시킬 동안 雰圈氣 氣로 使用된 CH₄ /H₂ 流量比를 變化시켰을 때의 噴着層 두께 및 TRS變化를 別 4와 그림 9에 나타내었다.

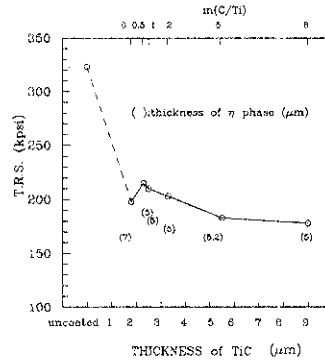


Fig. 8. The effects of thickness of TiC on TRS. (1020°C, 2hr., 6 l/min., 760 torr)

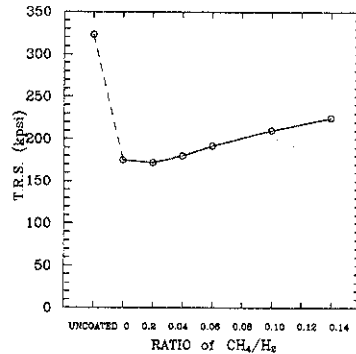


Fig. 9. The effects of ratio of CH₄/H₂ during heat-up on TRS. (1020°C, 2hr., 6 l/min. m(C/Ti)=2)

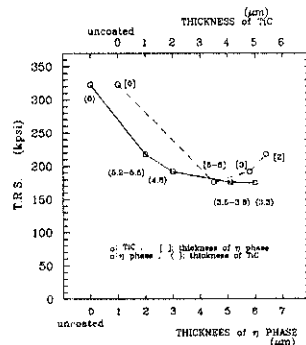


Fig. 10. The effects of thickness of TiC and eta phase layers on TRS. (CH₄/H₂=0-0.14, 1020°C, 2hr., 6 l/min. m(C/Ti)=2)

그림 10에서는 TiC 및 η 相層두께 變化에 따른 抗折力變化를 圖示하였다. η 相層두께가 增加할 수 록 抗折力이 減少하였으 며 TiC層두께가 增加하더라도 η 相層두께가 減少하므로써 抗折力이 增加하고 있다.

Table. 4. The effects of CH₄/H₂ ratio on T.R.S. and thickness of deposited layer.(1020°C, 2 hr., 6 /min. m(C/Ti) = 2)

CH ₄ /H ₂	d η (μ m)	d _{TiC} (μ m)	d _T (μ m)	TRS (kpsi)	d η / (d _{TiC} +d η)
0	6.0	3.3	9.3	175	0.64
0.02	5.0	3.5	8.5	172	0.59
0.04	5.2	3.8	9.0	180	0.57
0.06	3.0	4.8	7.8	192	0.38
0.10	2.0	5.2	7.2	210	0.28
0.14	2.0	5.5	7.5	225	0.27

그림 6에서 살펴 보았듯이 CH₄/H₂ 가스 流量比가 增加 할수록 侵炭되는 炭素량이 많아지므로 η 相層 두께가 얇아진다. 그리고 全體層두께 差이가 적으므로 (Δ 2.1 μ m), η 相層두께가 全體層두께 (d_{TiC}+d η) 에 차지하는 比率와 抗折力 變化를 그림 11에 圖示하였다.

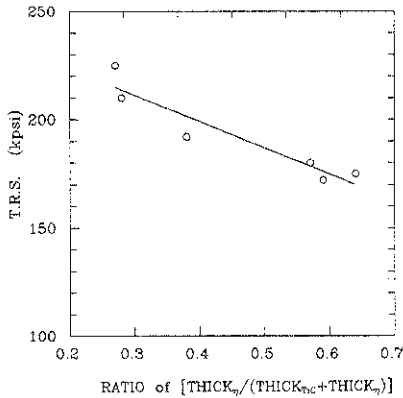


Fig. 11. The effects of ratio of [THICK. η / (THICK. TiC + THICK. η)] on TRS.

이 그림에서는 total 두께가 거의 같을 때 η 相層이 차지하는 比率이 커질수록 TRS가 低下됨을 알 수 있다. 卽 抗折力은 TiC層두께 變化보다 η 相層두께 變化에 더 影響을 받는다고 말할 수 있다. 지금까지 報告된 抗折力과 TiC層 및 η 相層두께 와의 關係 式은

$$\sigma_m = \sigma_o / \{1 + 2(d_{TiC}/\rho)\}^{1/2} \quad (10, 11) \quad (1)$$

(σ_m : TRS 測定値, σ_o : η 相과 母材表面에서의 母材強度, d_{TiC}: TiC層 두께, ρ : 龜裂先端的 有效 曲率半徑)

$$\sigma_m^{-1} = \sigma_o^{-1} + k(d_c + d\eta)^{1/2} \quad (2)$$

(k: 상수, d η : η 相層 두께, d_c: TiC層 두께) 등이 있으며, 이 두 式은 TiC層 과 η 上層 두께가 增加하면 TRS가 減少한다는 것을 나타내고있다. 式(2) 및 얻어진 data를 利用해 세로축을 log($\sigma_m^{-1} - \sigma_o^{-1}$)로 하고, 가로축을 log(TH. TiC + TH. η)로 하여 抗折力과 被覆層 두께와의 關係를 圖示한 것이 그림 12이다.

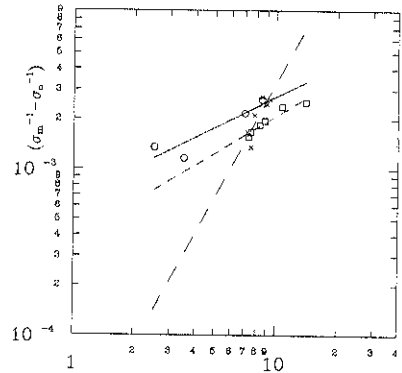


Fig. 12. The effects of thickness of TiC and eta phase layers on TRS.

(\circ : data from table 2, \square : data from table 3, \times : data from table 4)

이 그림에서, 表 2 및 表 3 으로부터 얻어진 직선 (실선 및 점선)은 기울기가 1/1.5-1/2로 (2) 式을 어느정도 滿足하고 있지만 表 4에서 얻은 직선(점선)의 기울기는 (2) 式을 滿足하지 못하고있다. TiC層 과 η 上層 두께가 增加할수록 TRS가 低下되는 理由는 다음과 같이 說明될 수 있다. ① 超硬合金 母材(Hv:1, 400-1, 500kg/mm²)보다 TiC層(Hv:3, 200kg/mm²)과 η 上層(Hv:4, 300-5, 500kg/mm²)이 더 脆弱 (brittle)하기 때문이다. ② η 上層이 두꺼워 질수록 周圍에 生成되는 pore數가 많아지며, 生成된 氣孔은 應力集中(stress concentration) 役割을 하여 fracture 를 誘發시키는 地點이 되기 때문이다 8).

4. 結 論

化學蒸着法에 의해 超硬合金 工具에 TiC를 被覆시킬 경우, TiC 蒸着條件이 被覆層 두께 및 TRS에 미치는 影響을 檢討한 結果, 다음과 같은 結果를 얻었다

- 1) 蒸着溫度가 增加할수록 TiC層 뿐만 아니라 η 相層 두께가 增加한다.
- 2) m(C/Ti)가 增加할수록 TiC層 두께가 증가하

- 며, η 相 두께는 $m(C/Ti)=1/2$ 까지 減少하다가 그 以上에서는 거의 變化가 없다.
- 3) 蒸着溫度까지 昇溫 時 CH_4/H_2 比가 增加함에 따라 TiC層 두께가 약간 增加하고 있는 반면 η 相層 두께는 크게 減少하고 있다.
 - 4) 蒸着溫度, $m(C/Ti)$ 이 增加할수록 抗折力은 低下하고, 昇溫 時 CH_4/H_2 比가 增加할수록 抗折力은 增加한다.
 - 5) TiC層 두께 및 η 相層 두께가 增加할수록 抗折力은 低下하는 傾向을 보이나, TiC層 두께 變化보다는 η 相層 두께 變化에 더 影響을 받는다.
 - 6) 本 TiC 蒸着條件에서의 活性化에너지 값은 47.5 kcal/mole이 얻어졌다.

參 考 文 獻

1. K.G. Stejernberg: Metal Science, May(1980) 189
2. W. Shintlmeister, O. Pacher, K.Pfaffinger and T. Raime: J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 924
3. H.E. Hintermann and H. Gass: 4th. Int. conf. on CVD, (1973) 107
4. J.N. Lindstrom and S. Amberg: 4th. Int. conf. on CVD, (1973) 115
5. T. Takahashi, K. Sugiyama and K. Tomita: J. Electrochem. Soc., 114 (1976) 1230
6. 조재신, CVD of TiC, TiN and TiCxNy on Cemented Tungsten Carbide and Resultant Properties, 한국과학원 석사학위 논문 (1981)
7. M. Lee and M.H. Richman: J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 993
8. V.K. Sarin and J.N. Lichman: J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 1281
9. 林宏彌, 鈴木 壽, 土井 良彦: 粉體および粉末冶金, 31 (1984) 136
10. 林宏彌, 鈴木 壽, 土井 良彦: 粉體および粉末冶金, 32 (1984) 278
11. K. Hayashi and H. Suzuki: Trans. JIM, 16(1975) 353
12. 鈴木, 林: 日本金學會誌, 39(1975) 754
13. 鈴木 壽, 林宏彌: 粉體および粉末冶金, 28 (1981) 257
14. N. K. Sharma, W.S. Williams and R. J. Gottschall: Thin Solid Films, 45 (1977) 265