

## 이온 질화에 의해 크롬 도금 층 위에 형성된 크롬 질화물의 성장에 관한 전산 모사

엄지용, 이병주\*, 남기석\*\*, 권식철\*\*, 권혁상

한국과학기술원 재료공학과  
\*한국표준과학연구원 물질표준부  
\*\*한국기계연구원 표면기술연구부

### Computer Simulation for the Growth of Cr-nitride Formed on Electroplated Cr during Ion-Nitriding

Y. Eom, B. J. Lee\*, K. S. Nam\*\*, S. C. Kwon\*\* and H. S. Kwon

Dept. of Material Sci. & Eng., Korea Advanced Institute of Science & Technology, 373-1,  
Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea

\*Divi. of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of  
Standard and Science, P.O. Box 102, Yusong-gu, Taejon 305-600, Korea

\*\*Dept. of Surface Eng., Korea Institute of Machinery & Materials, 66, Sangnam-dong,  
Changwon, Kyoungnam 641-010, Korea

#### Abstract

The structure and composition of Cr-nitrides formed on an electroplated hard Cr layer during an ionnitriding process was analyzed, and the growth kinetics of the Cr-nitrides was examined as a function of the ion-nitriding temperature and time in order to establish a computer simulation model prediction the growth behavior of the Cr-nitride layer. The Cr-nitrides formed during the ion-nitriding at 550~770°C were composed of outer CrN and inner Cr<sub>2</sub>N layers. A nitrogen diffusion model in the multi-layer based on fixed grid FDM (Finite Difference Method) was applied to simulate the growth kinetics of Cr-nitride layers. By measuring the thickness of each Cr-nitride layer as a function of the ion-nitriding temperature and time, the activation energy for growth of each Cr-nitride was determined; 82.26 KJ/mol for CrN and 83.36 KJ/mol for Cr<sub>2</sub>N. Further, the nitrogen diffusion constant was determined in each layer;  $9.70 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$  in CrN and  $2.46 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$  in Cr<sub>2</sub>N. The simulation on the growth kinetics of Cr-nitride layers was in good agreements with the experimental results at 550~720°C

#### 1. 서 론

전해 경질 크롬 도금 층은 높은 경도와 부식 저항성, 그리고 낮은 마찰 계수의 특성 때문에 피스톤과

총신, 그리고 포신 내부의 내마모성을 향상시키기 위해 사용하고있다. 그러나 350°C 이상의 고온에서는 전해 경질 크롬 도금 층에 발생하는 미세 균열로 인하여 마모 저항성과 내식성이 급격히 감소된다.<sup>1)</sup>

그러므로 전해 경질 크롬 도금 층의 표면에 이온 주입<sup>2)</sup>이나 이온(플라즈마) 질화<sup>3)</sup> 처리를 하여 내열 및 내마모성을 더욱 향상시키기 위한 연구가 요구된다. 이온 질화 처리 시 주입된 질소는 크롬과 반응을 하여 CrN과 Cr<sub>2</sub>N의 크롬 질화물을 형성하며, 형성된 크롬 질화물은 전해 경질 크롬 도금 층에 비해 경도 및 내열성이 높고 마찰 계수가 낮기 때문에 전해 경질 크롬 도금 층의 표면 성질을 향상시킨다.<sup>2-4)</sup>

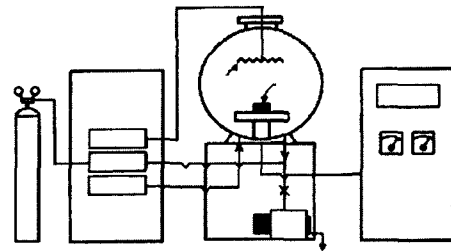
이온 질화 처리 시 형성되는 크롬 질화물의 성장 거동은 이온 질화 처리의 공정 조건(질소 가스 압력과 기판의 전압, 그리고 질화 처리의 온도와 시간)에 따라 영향을 받게 된다. 이온 질화 처리의 여러 공정 변수에 따른 크롬 질화물의 성장 거동을 조사하기 위한 실험을 하기 전에 전산 모사를 통하여 크롬 질화물의 성장 거동을 예측할 수 있다. 철에 이온 질화 처리 시 형성되는 철 질화물의 성장 거동에 대해서는 많은 연구들이<sup>5-7)</sup> 통하여 철 질화물의 성장 거동에 대한 모델들과 전산 모사 결과들이 발표되었으며, 실제 실험 결과와도 잘 일치함을 나타내었다.<sup>8-10)</sup> 하지만 아직까지 크롬 질화물에 대해서는 전산 모사는 이루어지지 않았다.

크롬 질화물의 성장 거동에 대한 정확한 전산 모사를 위해서는 여러 이온 질화 처리 조건에 따라 형성되는 크롬 질화물의 종류와 모양을 정확히 알아야 한다. 그리고 크롬 질화물의 성장은 이온 질화 처리 시 주입되는 질소의 확산에 의해 이루어지기 때문에 정확한 전산 모사를 위해서는 크롬 질화물 내에서의 질소의 확산과 관련한 데이터를 알아야 한다. 이온 질화 처리의 공정 조건을 다르게 했을 때 형성되는 크롬 질화물의 종류에 대한 연구는 Menthe<sup>1)</sup>나 Ensinger<sup>4)</sup> 등에 의해 이루어졌지만, 크롬 질화물의 모양에 관한 연구나 크롬 질화물 내에서의 질소의 확산에 대한 데이터에 대한 연구는 이루어지지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 이온 질화 처리의 공정 변수 중 질소의 확산에 가장 큰 영향을 미치는 공정 온도와 시간에 따라 경질 크롬 도금 층 내에 형성되는 크롬 질화물의 종류와 모양을 관찰하여 크롬 질화물

의 성장 거동에 관한 모델을 만들고, 이 때 형성되는 크롬 질화물의 두께를 측정하여 각 크롬 질화물에서의 질소의 확산 계수 값을 실험적으로 측정하였다. 크롬 질화물의 성장 거동에 대한 실험 결과들과 모델을 바탕으로 하여 크롬 질화물의 성장 거동을 예측할 수 있는 전산 모사를 실시하여 실제 측정된 값과 비교하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 SM45C 강재를 사용하여 직경 18mm, 그리고 두께를 5mm로 한 디스크 형태의 시편을 제작하여 250 g/L CrO<sub>3</sub>+2.5 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 30~50 A/dm<sup>2</sup>의 조건으로 약 20 μm 두께의 전해 경질 크롬 도금 층을 형성하였다. 전해 경질 크롬 도금 층을 형성한 시편에 이온 질화 처리를 하였다. 이온 질화 처리는 Fig. 1과 같은 펄스 전원 방식의 이온 질화 장치를 사용하였다. 이온 질화 장치는 반응 챔버와 반응 가스, 그리고 컨트롤러와 진공 펌프로 구성되어 있다. 챔버 내에는 이온 질화 처리의 온도를 유지하는 히터가 있으며, 컨트롤러는 챔버 내의 반응 가스의 압력과 반응 온도, 그리고 기판의 전압과 전류를 조절하는 장치로 구성되어 있다. 이온 질화 처리 시 전원은 펄스 지속 시간을 80 μs, 그리고 주기는 9 kHz로 하였다. 전압과 전류는 각각



- ① Gas (Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)
- ② Temperature Controller
- ③ Vacuum Controller
- ④ Gas Controller
- ⑤ Heater
- ⑥ Specimen
- ⑦ Power Controller
- ⑧ Vacuum Pump
- ⑨ Exhaust

Fig. 1. Schematic diagram of ion-nitriding system.

800 V, 1.3~1.6 A 범위 내로 유지하였으며, 처리 온도는 보조히터를 사용하여 조절하였고 챔버 내 압력은 5 torr로 하고, 5 CH<sub>4</sub>+95 NH<sub>3</sub>로 구성된 플라즈마 분위기 중에서 이온 질화 처리를 하였다. 처리 온도는 550~720 °C로 하고, 시간은 10~90 시간 범위 내에서 조절하였다.

이온 질화 처리 시 형성된 크롬 질화물의 종류를 분석하기 위하여 XRD와 AES, 그리고 XPS를 이용하였다. XRD는 Cu-K $\alpha$ 를 사용하여  $\theta$ -2 $\theta$  방법으로 40 kV, 80 mA 조건에서 4°/min의 속도로 측정하였고 AES는 5 kV, 300 nA의 입사 빔으로 측정하였다. XPS는 Al-K $\alpha$ 를 사용하여 15 kV, 20 mA의 조건으로 분석하였다. 이온 질화 처리 시 형성된 크롬 질화물 층의 두께가 너무 두껍기 때문에 XPS를 이용하여 크롬 질화물 층의 깊이에 따른 조성 분석을 할 수 없어 크롬 질화물 층이 형성된 시편을 HCl 용액에서 에칭을 하면서 크롬 질화물의 깊이에 따른 조성을 측정하였다. 에칭 속도는 대략 0.1  $\mu$ m/min이었다. SEM을 이용하여 크롬 질화물 층의 모양과 두께를 관찰하였고 두께 측정은 SEM 사진을 Matrox Inspector Image<sup>®</sup> analysis software를 이용하여 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3. 1. 크롬 질화물 층의 종류와 모양

Fig. 2는 550~720 °C의 온도에서 20시간 동안 이온 질화 처리한 시편의 XRD 결과를 나타낸다. 전해 경질 크롬은 결정질 구조를 나타내었고, 이온 질화 처리의 각 온도 조건에서 모두 동일하게 CrN과 Cr<sub>2</sub>N이 형성되었다. 이온 질화처리 온도가 증가함에 따라 크롬 피크의 강도는 감소하는 반면 CrN과 Cr<sub>2</sub>N의 피크의 강도는 증가하였다. Menthe 등<sup>1)</sup>의 연구에 의하면 560 °C에서 4 시간 동안 전기 도금된 크롬 층 위에 이온 질화 처리한 시편의 경우에 CrN과 Cr<sub>2</sub>N이 형성됨을 나타내었다. 하지만, 그의 연구에서는 형성되는 각각의 크롬 질화물이 어떤 모양으로 성장

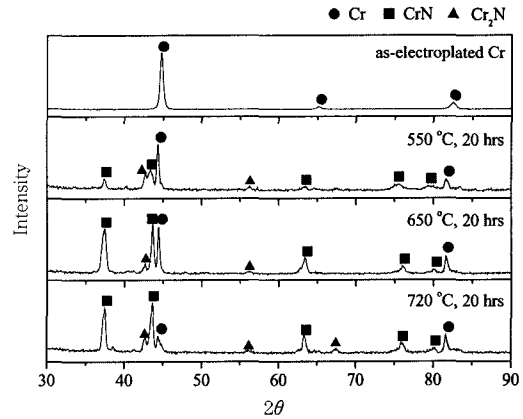


Fig. 2. XRD pattern of Cr-nitride formed on electroplated Cr by ion-nitriding at 550 °C, 650 °C and 720 °C for 20hrs.

하는지는 밝히지 않았다. 철 위에 이온 질화 처리한 경우에 대한 많은 연구들에 의하면 형성되는 철 질화물 층인  $\epsilon$ (Fe<sub>2</sub>N)과  $\gamma'$ (Fe<sub>4</sub>N)는 층상으로 성장함을 나타내었다.<sup>5-7)</sup> 그러므로 형성되는 크롬 질화물 층이 어떤 모양으로 성장하는지 알아보기 위하여 SEM을 이용하여 단면을 관찰하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이온 질화처리 시 형성되는 크롬 질화물 층은 층상의 모양을 가지고 성장하였고 이온 질화처리 온도가 증가할수록 크롬 질화물 층의 두께가 증가하였다. 그러나 XRD 결과에서 나타난 CrN과 Cr<sub>2</sub>N이 SEM 사진으로 구분되지 않아 크롬 질화물에 대하여 AES와 XPS 분석을 실시하였다.

AES 분석 결과 (Fig. 4)에 의하면 크롬 질화물 층에서는 질소와 크롬의 농도가 일정하게 유지되는 층이 관찰되었고, 크롬과 질소의 농도가 일정하게 유지되는 층은 크게 두 부분으로 구별되었다. 그리고 이온 질화처리 온도가 증가할수록 두 층의 두께는 증가하였다. 전해 경질 크롬 층의 표면 쪽에는 질소의 농도와 크롬의 농도가 비슷하게 나타났고, 전해 경질 크롬 도금 층의 내부 쪽은 크롬의 농도가 질소의 농도보다 대략 2배 가량 크게 나타났다. 이것으로부터 이온 질화 처리 시 질소의 농도가 상대적으로 높은 전해 경질 도금 층의 표면 쪽은 CrN이, 그리고 질

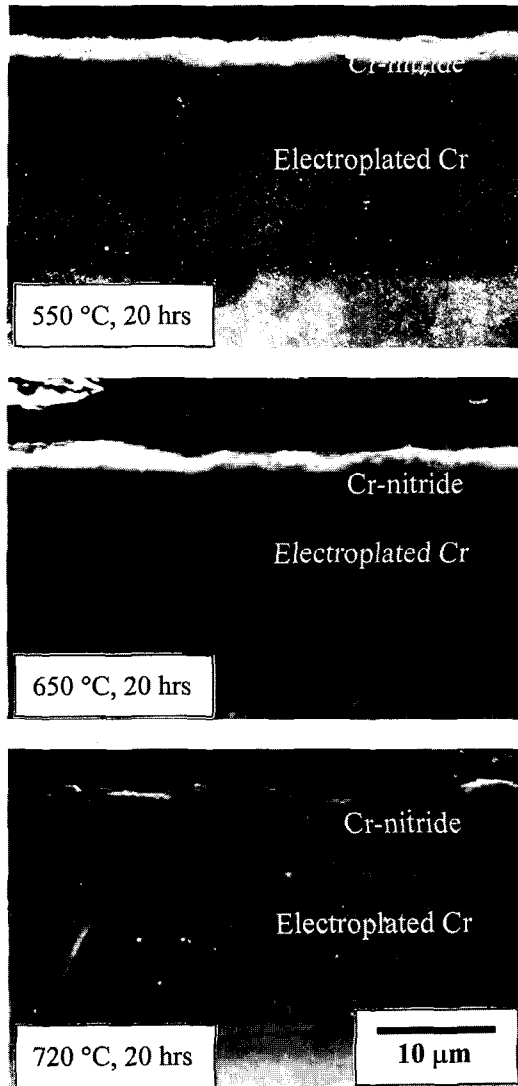


Fig. 3. SEM image of Cr-nitride formed on electroplated Cr by ion-nitriding at 550 °C, 650 °C and 720 °C for 20 hrs.

소의 농도가 상대적으로 낮은 내부 쪽은  $\text{Cr}_2\text{N}$ 이 형성됨을 확인할 수 있다. 좀 더 정확한 분석을 위하여 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 5 (a)는 550 °C, 20시간 이온 질화 처리된 시편에서 에칭을 하여 XPS 분석을 한 위치를 나타낸다. Fig. 5 (b)에 HCl에 에칭 전의 크롬 질화물 층의 XPS 피크가 에칭 후에는 이동되었다. 에칭 전과 후의 피크를 분리해서 분석한

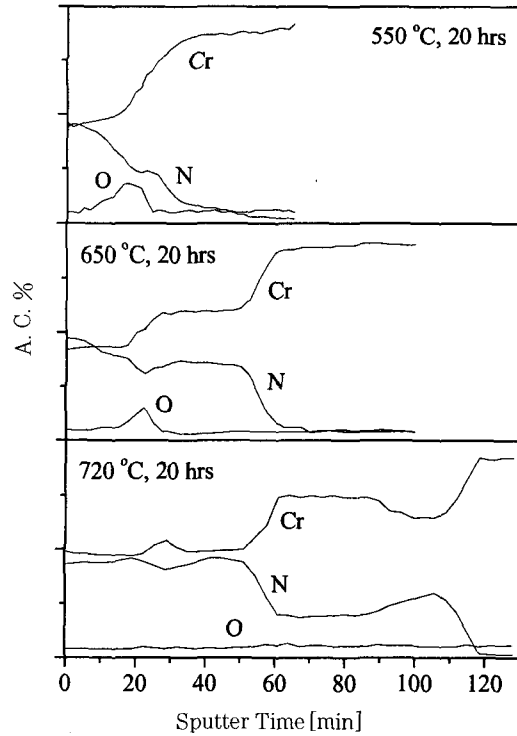


Fig. 4. AES depth profile of Cr-nitride formed on electroplated Cr by ion-nitriding at 550 °C, 650 °C and 720 °C for 20 hrs.

결과 Fig. 5 (c), (d), AES 분석 결과로부터 예측하였듯이 표면에는 CrN이 형성되고, 내부에  $\text{Cr}_2\text{N}$ 이 형성되었다.

그러므로 본 실험의 이온 질화 처리 조건 (550~720 °C, >20시간)에서 전해 경질 크롬 층 위에 형성되는 크롬 질화물은 시편 표면의 CrN과 시편 내부의  $\text{Cr}_2\text{N}$ 이 층상 형태로 형성된다. 그리고 이온 질화 처리 시간이 길어짐에 따라 이 두 크롬 질화물 층은 계속해서 성장하였다.

### 3. 2. 크롬 질화물 층의 성장에 관한 모델

이온 질화 처리 시 형성되는 크롬 질화물에 대한 분석의 결과로부터 크롬 질화물 층은 CrN과  $\text{Cr}_2\text{N}$ 이 층상으로 성장하였다. 이온 질화 공정 중 형성되는 크롬 질화물의 성장에 대한 모델은 기본적으로 질소의 전해 경질 크롬 도금 층으로의 확산 모델에 바탕

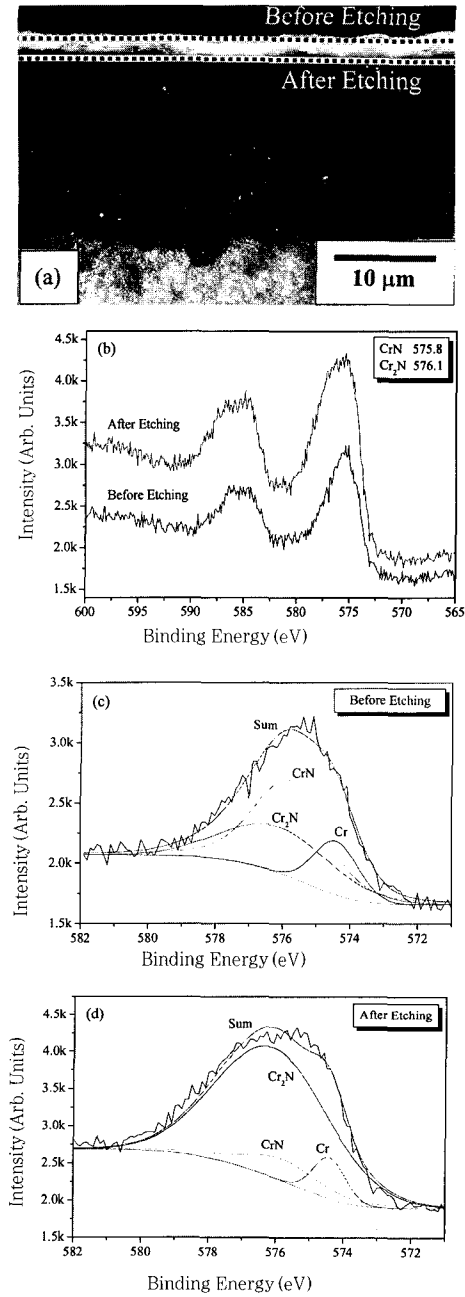


Fig. 5. XPS analysis of Cr-nitride formed on electroplated Cr by ion-nitriding at 550°C for 20 hrs : (a) SEM image indicated sample condition for XPS analysis, (b) XPS peak before etched and after etched surface, (c) XPS peak deconvolution before etched, (d) XPS peak deconvolution after etched surface.

을 두었다. 이 모델에 적용된 가정은 다음과 같다.

- ① 계면의 이동은 1 차원적인 평형 이동이다.
- ② 다른 상에서 질소의 확산 계수는 질소의 농도와 무관하게 일정하다.
- ③ 이온 질화 처리 공정 중 시편 내의 온도는 일정하다.
- ④ 확산 모델에서 고려되는 모든 점에서 국부적인 평형 상태가 이루어진다.

본 모델에서 적용한 전해 경질 크롬 도금 층 내에서의 질소의 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 이온 질화 처리 시 형성되는 각각의 크롬 질화물 층 계면 Fig. 6-①, ②, ③에서 질소의 농도는 평형 상태에서의 각각의 상 경계의 질소 농도가 유지된다고 가정하였다.

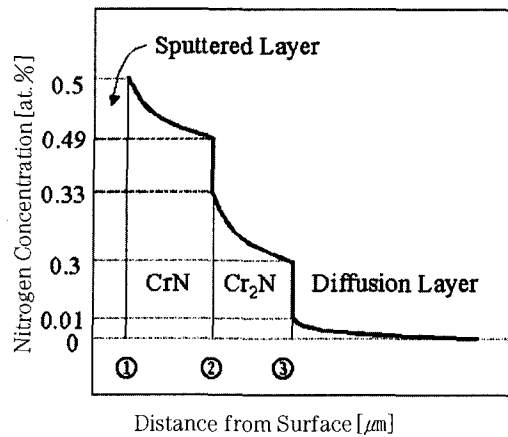


Fig. 6. Schematic of nitrogen concentration profile in Cr-nitride during ion-nitriding.

### 3. 3. 크롬 질화물 층의 성장에 관한 전산 모사

#### 3.3.1: Fixed grid FDM (Finite Difference Method)

이온 질화 시 형성되는 크롬 질화물 층의 성장에 대한 전산 모사는 앞에서 세운 모델을 바탕으로 하여 질소의 확산 식에 Fixed grid FDM (Finite Difference Method)을 적용하여 다층 확산 쌍에서의 온도와 시간에 따른 질소의 농도 변화에 대해서 실시하였다.<sup>11)</sup>

Fig. 7에 본 연구의 전산 모사에서 사용한 Fixed grid FDM(Finite Difference Method)에서의 질소의 농도 변화를 나타내었다. 각 크롬 질화물 층의 성장에 대한 전산 모사는 정해진 각각의 grid( $m$ 과  $m+1$ 사이)에서 이루어지고, 각각의 grid에서 질소의 농도 변화와 크롬 질화물 층의 두께가 측정된다. 각 크롬 질화물 층에서의 질소 농도의 변화( $C^{R/L}, C^{L/R}$ )는 mass balance equation (Eq. (1))으로 표현되고, 각 크롬 질화물 층의 성장( $\Delta\xi$ , 크롬 질화물 층 계면의 이동)은 flux balance equation (Eq. (2))로 표현된다.

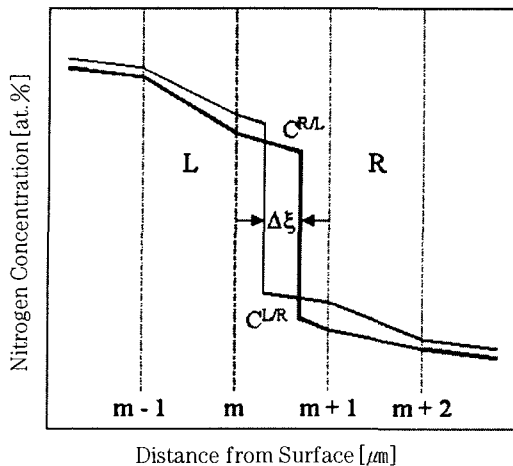


Fig. 7. Schematic changes of concentration profile and interface position during one time step in a fixed grid FDM.

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot J_k = \sum_{j=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{kj}^n \nabla C_j) \quad \text{Eq. (1)}$$

$$v^R C_k^{R/L} = J_k^{R/L} - J_k^{L/R} \quad \text{Eq. (2)}$$

여기서,  $C$ 는 질소의 농도이고,  $J$ 는 질소의 유속,  $v$ 는 계면의 이동 속도, 그리고  $R$ 과  $L$ 은 계산되어지는 grid 점의 오른쪽과 왼쪽을 나타낸다.

### 3.3.2. 전산 모사를 위한 입력 데이터

이온 질화 처리 시 고려되는 여러 가지 공정 조건 중에서 본 전산 모사에서는 질소의 확산에 가장 큰 영향을 주는 질화 처리 시의 온도와 시간을 변수로

하였다. 그러므로 위에서 세운 모델로부터 전산 모사에서 필요한 입력 데이터는 질화 처리 온도와 시간, 그리고 전해 경질 크롬 도금 층과 각 크롬 질화물 층에서의 질소의 확산 계수( $D$ ) 값과 각 크롬 질화물 층의 계면에서 질소의 평형 농도이다. 각 크롬 질화물 층 계면에서 질소의 평형 농도는 Cr-N의 평형 상태도에서 CrN은 49.5~50 at. %를 가지고 Cr<sub>2</sub>N은 30~33 at. %의 조성을 가진다.<sup>12)</sup> 일반적으로 이온 질화 처리는 500~800°C 사이에서 이루어지는 데<sup>8)</sup>, Cr-N의 평형 상태도에서 이 온도 범위에서의 크롬 질화물 층 계면에서의 질소 농도는 거의 일정하다. 그러므로 정확한 전산 모사를 위해서는 전해 경질 크롬 도금 층과 각 크롬 질화물 층에서 질소의 확산 계수 값을 알아야 한다. 확산 계수 값은 온도에 따라 변하기 때문에 전산 모사에서 필요한 확산 계수( $D$ ) 값에 대한 입력 데이터는 온도에 무관한 확산 상수( $D_0$ ) 값과 활성화 에너지( $Q$ )이다. 이 두 값들은 온도와 시간을 달리하여 이온 질화 처리한 시편에서 형성된 각각의 크롬 질화물 층의 두께를 측정함으로써 실험적으로 구할 수 있다. Eq. (3)으로부터 각 온도에서의 확산 계수( $D$ )를 구할 수 있고, Eq. (4)로부터 확산 상수( $D_0$ )와 활성화 에너지( $Q$ ) 값을 구할 수 있다.<sup>13)</sup>

$$X(t) = \sqrt{Dt} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$D = D_0 \cdot \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad \text{Eq. (4)}$$

여기서,  $X$ 는 Cr-nitride의 두께를 나타내고,  $t$ 는 질화 시간,  $T$ 는 질화 온도(절대 온도),  $Q$ 는 활성화 에너지,  $R$ 은 기체 상수,  $D$ 는 확산 계수, 그리고  $D_0$ 는 확산 상수를 나타낸다. 여기서 구하는 활성화 에너지( $Q$ )와 확산 상수( $D_0$ ) 값들은 모두 겹보기 값들이다.

본 전산 모사에서 필요한 입력 데이터인 활성화 에너지( $Q$ )와 확산 상수( $D_0$ ) 값들을 얻기 위하여 550~720°C, 10~90시간 범위 내에서 이온 질화 처리하였다. 그 때 형성된 크롬 질화물 층의 전체 두께

는 SEM 사진을 Matrox Inspector Image<sup>®</sup> analysis software를 이용하여 측정하였고, CrN과 Cr<sub>2</sub>N의 두께는 CrN과 Cr<sub>2</sub>N의 비율이 대략 2 : 1 정도라고 가정하여<sup>6)</sup> 측정하였다. 각 온도에서의 전해 경질 크롬 도금, CrN과 Cr<sub>2</sub>N 층 내에서의 질소의 확산 계수 ( $D$ )는 Eq. (3)을 이용하여 구하였다. (Fig. 8) 이렇게 구한 확산 계수 ( $D$ )를 온도와 함께 Eq. (4)를 이용하여 나타내면, 그 때의 기울기로부터 활성화 에너지 ( $Q$ )를 구할 수 있고, 질편으로부터 확산 상수 ( $D_0$ )를 구할 수 있다. (Fig. 9) 실험적으로 구한 질소 확산에 대한 결보기 활성화 에너지 ( $Q$ )는 CrN 층에서 85.26 KJ/mol, 그리고 Cr<sub>2</sub>N 층에서는 85.36 KJ/mol이 나왔다. Du 등의 연구에 의하면<sup>6)</sup> 질소 확산에 대한 활성화 에너지 ( $Q$ )는 층 내에서의 질소의 농도가 클수록 작게 나타난다. 각 층에서 활성화 에

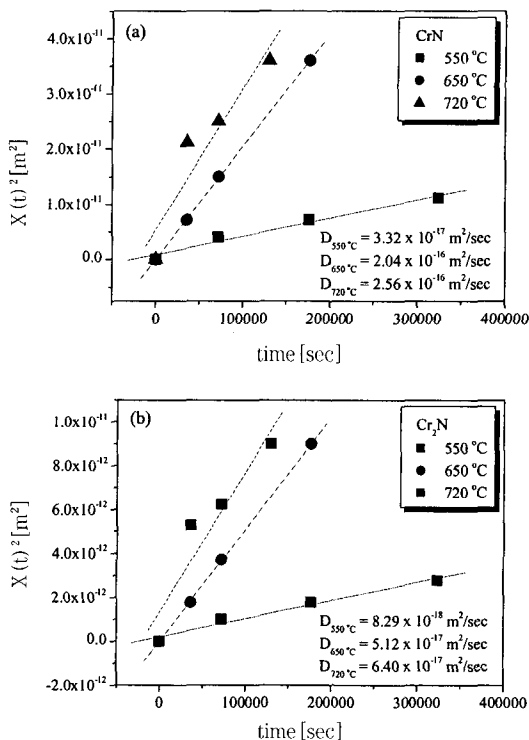


Fig. 8. Plot of the square of the Cr-nitride thickness vs. ion-nitriding time as ion-nitriding temperature : (a) CrN, (b) Cr<sub>2</sub>N.

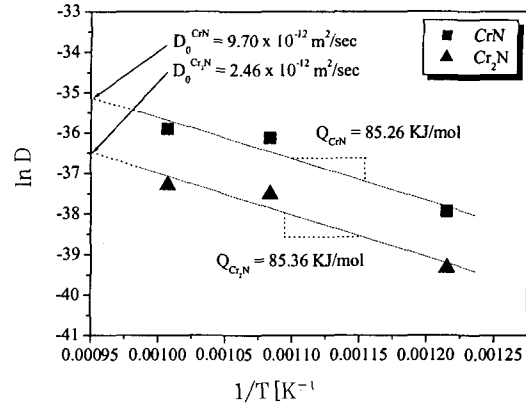


Fig. 9. Plot of the logarithm of the nitrogen diffusivity in Cr-nitride vs. the reverse of ion-nitriding temperature.

너지 ( $Q$ )는 큰 차이는 없었지만, CrN 층이 Cr<sub>2</sub>N 층보다 포함하는 질소의 농도가 크기 때문에, CrN 층의 활성화 에너지 ( $Q$ )가 Cr<sub>2</sub>N 층의 경우보다 작게 나타났다. 그리고 확산 상수 ( $D_0$ )는 CrN 층에서  $9.70 \times 10^{-12} m^2/sec$ , 그리고 Cr<sub>2</sub>N 층에서는  $2.46 \times 10^{-12} m^2/sec$ 이 나왔다. 크롬 질화물 층에서의 질소의 확산에 관한 데이터가 보고된 적이 없기 때문에 본 연구에서 실험적으로 구한 질소의 확산에 관한 데이터는 직접적으로 비교할 수 없었다. 하지만, 전해 경질 크롬 도금 층과 같은 BCC 구조를 가지는  $\alpha$ -철에서의 철 질화물에서 질소의 활성화 에너지 ( $Q$ ) 값은<sup>8)</sup> 크롬 질화물에서의 값과 거의 유사하였고, 질소의 확산 상수 ( $D_0$ ) 값은<sup>6)</sup> 크롬 질화물 층에서의 값이  $10^{-2}$  정도로 낮았다.

### 3.3.3. 크롬 질화물 층의 성장에 대한 전산 모사의 결과와 실험적으로 측정된 결과의 비교

위에서 구한 입력 데이터를 이용하여 전해 경질 크롬 도금 층 위에 550~720°C의 온도에서 10~90 시간 동안 이온 질화 처리를 하였을 때 형성되는 크롬 질화물의 성장 거동에 대한 전산 모사를 실시하였다.

Fig. 10은 650°C에서 질화 처리를 했을 때 시간이 증가함에 따른 질소 농도의 변화와 크롬 질화물 층

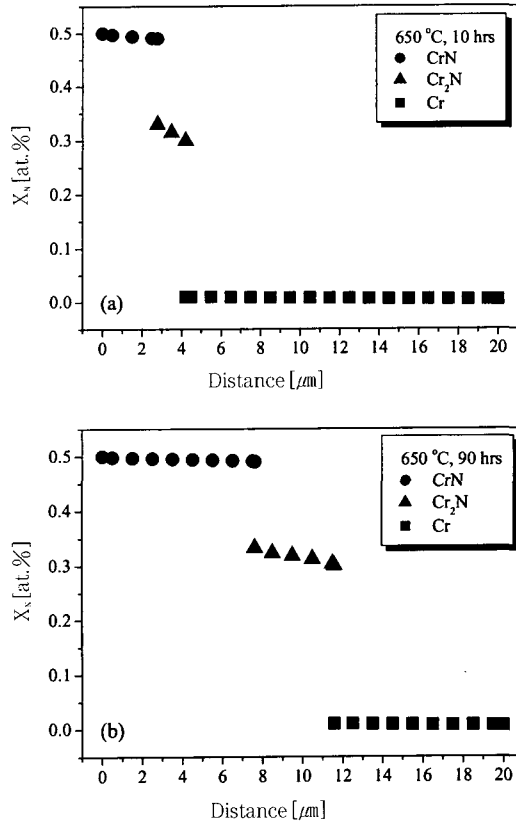


Fig. 10. The simulated nitrogen concentration profile in Cr-nitride during ion-nitriding on at 650 °C for : (a) 10 hrs, (b) 90 hrs.

의 두께 성장 거동을 나타낸다. 본 전산 모사를 위한 모델에서 예상하였듯이 크롬 질화물 층의 성장은 표면으로부터 CrN/Cr<sub>2</sub>N/질소의 확산 층으로 분리되어 성장하였다. 그리고 크롬 질화물 층 계면에서의 질소의 농도의 변화도 Cr-N 평형 상태에서 질소의 농도 변화와 일치하였다.

Fig. 11에 각 이온 질화 처리 온도에서의 크롬 질화물 층의 두께에 대한 전산 모사의 결과를 본 연구에서 실험적으로 측정된 두께와 비교하였다. 본 전산 모사의 결과는 실험적으로 측정된 결과와 잘 일치하였다. 각 온도에서 크롬 질화물 층의 성장은 이온 질화 처리 초기에는 아주 급격히 증가하다가 시간이 증가할수록 그 성장의 정도는 감소하였다. 일

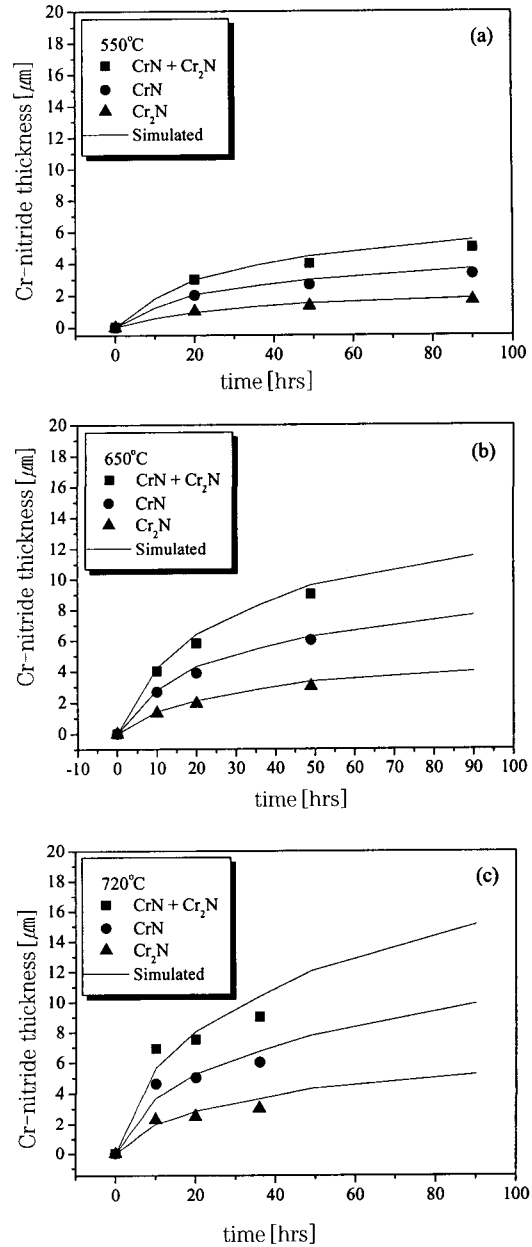


Fig. 11. The simulated plot of the Cr-nitride thickness vs. ion-nitriding time compared with the experimental measurements at : (a) 550 °C, (b) 650 °C, (c) 720 °C.

반적으로 철에 이온 질화 처리를 하였을 때 형성되는 철 질화물 층의 성장 정도는 이온 질화 처리 시간이 대략 10시간이 지나면 점점 감소한다고 본 보고



되고 있다.<sup>5-8)</sup> 하지만 전산 모사의 결과나 실험적으로 측정된 크롬 질화물 층의 성장에 대한 결과를 보면 크롬 질화물 층의 경우는 철 질화물 층보다 성장이 늦었다. 이것은 크롬 질화물 층에서의 질소 확산이 철 질화물 층에서의 질소 확산보다  $10^{-2}$  정도 늦기 때문이다.

#### 4. 결론

1) 전해 경질 크롬 도금 층 위에 800V, 1.3~1.6A,  $5\text{CH}_4+95\text{NH}_3$  가스를 5 torr로 유지하여 형성시킨 플라즈마 내에서 550~720°C의 온도에서 10~90 시간 동안 이온 질화 처리를 하였을 때 형성되는 크롬 질화물 층은 표면 바깥쪽 층에 CrN이 형성되고 표면 안쪽 층에 Cr<sub>2</sub>N이 층상으로 형성되었다.

2) 전산 모사를 위해 필요한 기본 입력 데이터인 질소의 확산에 대한 활성화 에너지(Q)와 확산 상수(D<sub>0</sub>) 값들을 실험적으로 구하였으며, 활성화 에너지(Q)는 CrN 층에서 85.26 KJ/mol, 그리고 Cr<sub>2</sub>N 층에서는 85.36 KJ/mol로 나타났다. 또한 확산 상수(D<sub>0</sub>)는 CrN 층에서  $9.70 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/sec, 그리고 Cr<sub>2</sub>N 층에서는  $2.46 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/sec으로 나타났다.

3) 전해 경질 크롬 도금 층 위에 550~720°C의 온도에서 10~90 시간 동안 이온 질화 처리를 하였을 때 형성되는 크롬 질화물 층의 성장에 대한 전산 모사 결과는 실험적으로 측정된 결과들과 일치하였다. 이온 질화 처리의 초기에는 크롬 질화물 층의 성장이 급속히 이루어 지다가 시간이 증가할수록 성장 속도는 점차 감소하는 것으로 나타났다.

#### 후 기

본 연구는 과기부에서 시행한 "민군 겸용 사업"의 지원으로 이루어졌습니다.

#### 참고문헌

1. E. Menthe and K.-T. Rie : Surface & Coating Tech., 112 (1999), 217.
2. R. Alexander : Plating Surface Finishing, 7 (1996), 9.
3. J. P. Ge : Plating Surface Finishing, 5 (1996), 146.
4. W. Ensinger and M. Kiuchi : Surface & Coating Tech., 94 (1999), 433.
5. E. Metin and O. T. Inal : J. Materials Sci., 22 (1987), 2783.
6. M. A. J. Somers and E. J. Mittemeijer : Surface Eng., 3, 2 (1987), 123.
7. T. Lampe, S. Eisenberg and G. Laudien : Surface Eng., 9, 1 (1993), 69.
8. X. Lifang and Y. Mufu : Acta Metallurgica, 2, 1 (1989), 18.
9. H. Du and J. Agren : Z. Metallkd., 8, 86 (1995), 522.
10. Y. Sun and T. Bell : Mater. Sci. & Eng., A 244 (1997), 33.
11. B. J. Lee : Metals and Materials, 5, 1 (1999), 1.
12. T. B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, Materials Park, OH: ASM Intl., 1986, 2, 1293.
13. D. A. Porter and K. E. Eastering : Phase Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed., Chapman & Hall, 1980. 68.