

**이온 질화에 의해 Cr 도금 층 위에 형성된 Cr-nitride 성장에 관한
computer simulation**
**Computer simulation for growth of Cr-nitride formed on Cr electroplated layer
during ion-nitriding**

엄지용*, 권혁상 (한국과학기술원, 재료공학과)
이병주 (한국표준과학연구원, 물질량표준부)
남기석, 권식철 (한국기계연구원 표면기술연구부)

1. 서론

전해 Cr 도금 층의 높은 경도 값과 높은 부식 저항성, 그리고 낮은 마찰 계수 값의 특성은 이미 잘 알려져 있다. 이런 특성들로 인하여 피스톤의 내부나 총신이나 포신 등의 내부에 전해 Cr 도금을 하여 그 표면의 성질을 향상시키고 있다. 그러나 전해 도금 중 발생하는 미세 균열로 인하여 그들의 이러한 우수한 특성은 급격히 감소됨에 따라, 그 사용은 여전히 제약을 받는다. 특히, 350 °C 이상의 고온에서는 그 특성의 감소 정도는 더욱 심하다.[1] 이를 극복하기 위하여 전해 Cr 도금 층의 표면에 이온 주입이나 플라즈마 질화 처리를 하여 표면의 성질을 향상시키기 위한 연구가 주목받고 있다. 질화 처리시 주입된 질소는 그 공정 조건에 따라 Cr 과 반응을 하여 여러 가지 Cr-nitride 를 형성한다.

본 연구에서는 이온 질화 처리의 공정 변수에 따라 형성되는 Cr-nitride 의 종류와 Cr 도금 층 내에서의 형상을 관찰하여 Cr-nitride 의 성장에 관한 모델을 만들고, 이를 바탕으로 Cr-nitride 의 성장을 예측할 수 있는 simulation program 을 만드는 것에 연구목표를 두었다.

2. 실험 방법

SM45C 강재를 사용하여 직경 18 mm, 그리고 두께를 5 mm 로 한 디스크 형태의 시편을 제작하여 약 20 μm 두께로 크롬 도금하였다. 그 시편을 로내 압력을 3~7 torr 로 하고, H_2 , N_2 , CH_4 , Ar 및 NH_3 로 구성된 플라즈마 분위기 중에서 이온 질화를 하였다. 처리 온도는 550~720 °C 로 하고, 시간은 4~90 hrs 범위 내에서 조절하였다.

이온 질화 처리는 펄스 전원 방식의 이온 질화 장치를 사용하였으며, 전원은 펄스 지속 시간을 80 μs , 그리고 주기는 9 kHz 로 하였다. 전압과 전류는 각각 800 V, 1.3~1.6 A 범위 내로 유지하였으며, 처리 온도는 보조히터를 사용하여 조절하였다.

이온 질화 처리시 형성된 Cr-nitride 의 조성을 분석하기 XRD, AES, 그리고 XPS 를 이용하였고, SEM 을 이용하여 Cr-nitride 의 단면 형상과 두께를 관찰하였다.

이렇게 분석된 Cr-nitride 의 조성과 형상을 이용하여 이온 질화 처리 공정 중 형성되는 Cr-nitride 성장에 대한 모델을 공정 변수에 따라 세운 후, simulation program 을 만들어서 simulation 을 하여 실제 측정된 값과 비교하였다.

3. 결과 요약

플라즈마 질화시 형성되는 Cr-nitride의 종류를 알아보기 위하여 XRD 분석을 한 결과, 모든 시편들에서 CrN과 Cr₂N이 형성되는 것을 확인하였다. 그리고 SEM을 이용하여 그 두께를 확인하였을 경우, 플라즈마 조건에 따라서 많이 다르지만 대략 1~5 μm 정도의 두께를 가진 Cr-nitride가 형성되었다. 하지만 Cr-nitride의 형상의 확인은 불가능하였다. 이를 확인하기 위하여 AES depth profile 분석을 한 결과, 플라즈마 질화 처리된 표면으로부터 CrN과 Cr₂N이 층상으로 형성됨을 예측할 수 있었다. 좀 더 정확한 분석을 위하여 플라즈마 질화 처리된 시편의 표면과 그 표면을 HCl 용액에서 Cr과의 계면 가까이 까지 etching 한 후의 표면을 XPS로 분석한 결과 etching 전의 표면에서는 CrN의 결합이 우선됨을 알 수 있었고, etching 후의 표면에서는 Cr₂N이 우선되는 결합임을 알 수 있었다. 그러므로 AES와 XPS의 분석 결과로부터 Cr 도금 층에 플라즈마 질화 처리를 할 경우 층상의 CrN과 Cr₂N이 표면으로부터 형성됨을 알 수 있었다.

플라즈마 질화 공정 중 형성되는 Cr-nitride에 대한 모델은 기본적으로 질소의 Cr 도금 층으로의 확산 모델에 바탕을 두었다.

앞서 확인된 층상의 Cr-nitride의 구조를 바탕으로 Fixed grid FDM(Finite Difference Method)를 이용하여 다층 확산 쌍에서의 시간에 따른 질소의 농도 변화에 대한 모델을 세우고 이를 simulation program으로 이용하였다.[2] 각 상에서 질소 농도의 변화를 나타내기 위해서 mass balance equation을 이용하였고 각 Cr-nitride의 성장(계면의 이동)을 나타내기 위해서는 flux balance equation을 이용하였다.

본 simulation에서 필요한 input data는 각 상에서 질소의 확산 계수($D=D_0e^{-Q/RT}$) 값과 플라즈마 질화 처리 공정 온도, 그리고 각 상의 계면에서의 질소의 평형 조성이다. 플라즈마 질화 처리시의 Cr 도금 층 표면의 질소의 조성은 온도에 따라 일정하다고 가정하였으며 각 Cr-nitride 계면에서 질소의 농도는 평형 상태도 상에서의 상 경계의 질소 농도를 사용하였다 그리고 SEM을 이용하여 측정된 각 온도에서의 Cr-nitride 두께를 이용하여 Cr-nitride 성장시의 겹보기 활성화 에너지와 확산 계수를 구하여 simulation에 사용하였다.

Simulation 결과와 실제 플라즈마 질화 처리 공정의 결과를 비교해본 결과 본 연구에서 실험을 통해서 세운 Cr-nitride의 성장에 대한 모델과 이를 바탕으로 만든 simulation program은 실제 Cr-nitride의 성장과 잘 일치함을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] E. Menthe, K.-T. Rie, Surface & Coating Technology, 112(1999), 217 ~ 220.
- [2] B. J. Lee, Metals and Materials, 5, 1(1999), 1 ~ 15.

(* 구두발표입니다..)