

## Chromizing과 이온 질화에 의한 CrN표면층 형성에 관한 연구

朴弘鎭, 李尙律, 梁性哲\*, 李相龍\*\*, 金祥植\*\*\*, 韓銓建\*\*\*

한국항공대학교 항공재료공학과 재료공정연구실

\*(주)삼화합금사

\*\*한국기계연구원

\*\*\*성균관대학교 금속공학과 플라즈마 응용재료연구실

## Studies on the formation of CrN surface layer by chromizing and plasma nitriding

H. J. Park, S. Y. Lee, S. C. Yang\*, S. Y. Lee\*\*, S. S. Kim\*\*\*, J. G. Han\*\*\*

Department of Materials Engineering, Materials Processing Laboratory,

Hankuk Aviation University, KoYang, KyungKi-Do, 412-791, Korea

\*Samhwa Brazing Alloy Co., LTD., Ichon, KyungKi-Do, Korea

\*\*Korea Institute of Machinery & Materials, ChangWon, KyungSangNam-Do, Korea

\*\*\*Department of Metallurgical Engineering, Plasma Applied Materials Laboratory,  
 SungKyunKwan University, Suwon, KyungKi-Do, 440-746, Korea

### Abstract

New coating process to form a surface layer of CrN phase on mild steel (AISI 1020), AISI H13, 1Cr-0.5Mo steel (ASTM A213) and Nickel-base superalloy (Inconel 718) was developed. Surfaces of various alloys treated by chromizing for the formation of Cr diffusion layer was subsequently treated by plasma nitriding in order to form the hard CrN coating layer on the surfaces. This duplex plasma surface treatments of chromizing and plasma nitriding have induced a formation of a duplex-treated surface layer of approximately 70~80 $\mu$ m thickness with a largely improved microhardness up to approximately 1500Hv(50gf). The main cause for the large improvement in the surface hardness is attributed to the fact that CrN and Fe<sub>3</sub>N phases are created successfully by chromizing and plasma nitriding treatment.

High temperature wear resistance of the duplex-treated mild steel and H13 steels at 600 $^{\circ}$ C was examined. Comparing the duplex-treated specimens with the specimens treated only by chromizing, the results showed that the wear volume of the duplex-treated mild steel and H13 steel after a wear test at 600 $^{\circ}$ C were reduced by a factor of 8 and 3, respectively. Characteristics of the CrN phase by duplex treatment were compared with CrN<sub>x</sub> film by ion plating and the wear behaviors of CrN film formed by two different processes are nearly identical.

## 1. 서 론

CrN<sub>x</sub> 박막은 1980년대 중반부터 연구 개발되기 시작하여 최근에 주목되고 있는 코팅 박막으로 독일, 일본 등에서 연구 개발되어 HCD법<sup>1)</sup>, 마그네트론 스퍼터링법<sup>2)</sup>, 반응성 이온 플레이팅법<sup>3)</sup>, 음극 아크 증발법<sup>4,5)</sup> 등에 의해 금형 및 기계 부품 용도로 실용화 초기 단계까지 진행되어 금형재료, 기계부품 등에 적용함으로써 환경문제뿐만 아니라 기계부품의 수명 향상 및 제품의 경쟁력을 상승시켜오고 있다. 또한 각종 공구 분야에서 상용화된 TiN박막<sup>4,6,7)</sup>의 낮은 산화 온도<sup>8)</sup> 등의 조건을 개선하고 습식 경질 크롬 도금을 대체하기 위한 목적으로<sup>9)</sup> 1983년 Aubert<sup>10)</sup>에 의해 CrN 박막의 치밀한 미세 조직과 낮은 마찰 계수 값에 대한 연구를 시작으로 1989년 Erturk에 의해 CrN박막의 인성과 내산화, 내식성에 대한 기초연구가 이루어졌으며 Bull과 Rickerby는 마모 특성에 미치는 박막의 조성 및 미세구조의 영향에 대해 연구하였다. 특히 1991년 이후 B. Navinsek에 의해 공구와 냉간 금형 및 인발 사출 금형 등 기계 부품의 표면을 보호하고 Al 또는 Al합금 다이 캐스팅에서 용탕에 의한 집착으로 발생하는 응착 마모의 문제점을 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>5,11-13)</sup>.

그러나 PVD 법에 의한 코팅 공정은 형상의 제한이 있고 전체면을 균일 코팅하기 어려우며 실제적으로 막의 두께가 제한되고 코팅층과 모재의 계면 접착력이 작고 설치비가 비싼 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 형상에 비교적 제한 받지 않고 전체 표면을 균일하게 코팅할 수 있으며 두꺼운 막을 형성시킬 수 있는 방법으로 CVD법의 일종인 pack cementation법을 이용한 크로마이징 처리를 실시하여 표면에 크롬 확산층을 형성시킨 후에 이차처리로서 플라즈마 질화 처리를 실시하여 크롬 확산층 위에 질소 확산층을 형성시킴으로써 이 층내에 철계 질화물과 크롬계 질화물 즉 CrN상을 형성시키는 방법에 관한 연구를 수행하였다. 플라즈마 질화 후 확산층내에 존재하는 CrN상의 특성을 분석하기 위해 층의 미세조직과 경도

특성, 고온 내마모 특성을 분석하였고 PVD법으로 형성시킨 CrN<sub>x</sub>층과 비교하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 AISI 1020, AISI H13, ASTM A213, Inconel 718을 시편으로 사용하였다. 전 처리인 크로마이징 처리는 pack cementation 방법을 사용하였으며, 팩의 재료는 크롬분말 (25wt%)와 소결 방지제 역할을 하는 알루미늄 분말 (69wt%) 그리고 활성제인 NH<sub>4</sub>Cl (6wt%)를 혼합한 후 사용하였고 팩 분말에 시편을 장입하여 아르곤 분위기에서 1200~1300°C로 5시간 처리 후 냉각시켰다. 플라즈마 질화는 시편의 표면을 환산화 시켜주고 오염 물질을 제거하기 위해 수소 이온으로 30분간 스퍼터링 한 후에, 2torr, 수소와 질소의 비는 1:1로 530°C에서 1시간 동안 처리한 후에 질소분위기에서 냉각시켰다. 처리된 시편에 형성된 화합물층의 특성을 분석하기 위하여 SEM, EDS (Link ISIS, Oxford), XRD (3000PTS, SEIFERT) 분석을 실시하였으며 각각 시편 및 확산층의 조직을 관찰하기 위한 에칭액은 Nital 2%, 4% 용액과 50ml 증류수 - 50ml 에탄올 - 50ml 염산 - 10g 황산용 용액을 사용하였다. 화합물 층의 깊이 에 따른 경도변화는 마이크로 비커스 미소 경도기를 사용하여 50gf의 하중으로 측정하였다. 고온 마모 특성을 분석하기 위해 ball-on-disk 타입의 마모 시험기로 600°C, 0.4kgf 하중으로 거리 2km, 선속도 0.3m/s로 마모 시험을 실시하였다. 마모 후 시편의 마모 흔적을 조도 시험기로 측정하여 마모 깊이 및 형태를 이용하여 마모 특성을 비교하였으며 고온 마모 후에 마모흔적을 SEM으로 관찰하여 마모흔적의 크기 및 형태를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 크로마이징 처리

#### 3.1.1 미세조직

Fig. 1에 1250°C, 아르곤 분위기에서 5시간 유

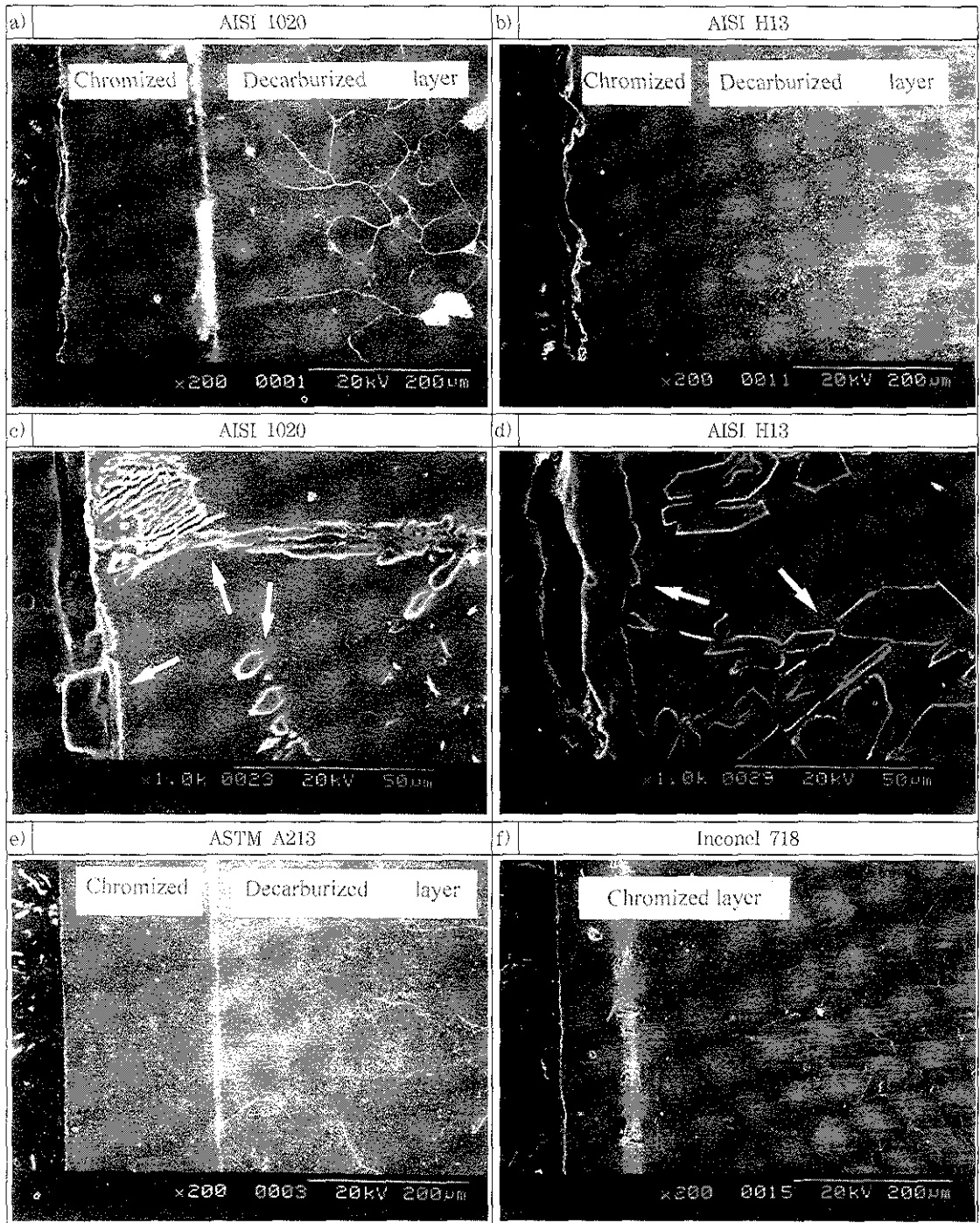


Fig. 1 Cross-sectional SEM micrographs of chromized layer of a) AISI 1020, b) AISI H13, e) ASTM A213, f) Inconel 718. c) and d) chromium carbide observed in the chromized layer of AISI 1020 and AISI H13, respectively

지시커 크로마이징시킨 시편의 단면 미세조직 사진을 나타내었다. 탄소를 0.2% 함유한 AISI 1020 강은 크로마이징 처리를 실시한 것을 Fig. 1(a)에 나타내었고, 이것은 전형적인 크로마이징 조직<sup>14)</sup>을 나타내며 190 $\mu\text{m}$ 정도의 크롬 확산층을 관찰할 수 있었다. 크롬은 철과 화합물을 형성하지 않고 넓은 범위의 조성에 걸쳐 페라이트 상의 안정 영역과 에칭되지 않는 조직을 나타낸다. 표면에는 크롬 탄화물 층이 존재하고, 크롬 확산층 내 입계는 방향성을 가지며 성장한다. 크롬 확산층은 질산 용액으로 에칭되지 않으므로 크롬 확산층 내부의 조직을 관찰하기 위하여 염산을 이용한 용액으로 에칭을 실시하였다. AISI 1020시편의 크롬 확산층 표면에 생성된 크롬 탄화물층의 확대 사진을 Fig. 1(c)에 나타내었고 표면에 얇게 분포한 표면 크롬 탄화물 뿐만 아니라 확산층 내부의 입계 탄화물과 입내 탄화물을 관찰할 수 있었다. Fig. 1(a)에서 크로마이징 층의 바로 아래에는 탈탄층이 존재하고 있고 크롬 확산층과 탈탄층 사이 백색의 띠는 미세한 필라이트상으로 확인되었으며 탈탄층은 크롬 확산층 내에 존재하는 탄화물의 탄소 공급원으로 판단된다.

AISI H13강에 크로마이징 처리한 후 단면 미세조직 사진을 Fig. 1(b)에 나타내었다. AISI H13강은 모재에 탄소를 0.37% 함유하고 있는 금형강으로서 1020강에 비해 탄소의 함량이 많다. 따라서 크로마이징 처리 후에 크롬 확산층 내부에 다량의 크롬 탄화물이 형성될 것으로 예상되며, 크롬 확산층의 확대 사진을 Fig. 1(d)에 나타내었다. AISI 1020 강에 비해 훨씬 두꺼운 표면 크롬 탄화물이 관찰 되었고 내부에는 방추형의 대단히 많은 양의 탄화물이 생성된 것을 확인하였다. 따라서 AISI H13강에서는 크로마이징 과정에서 크롬이 확산되는 사이 탄소와 반응하는 과정에서 크롬의 확산 깊이가 적어질 것으로 예상되며, 실험적으로도 같은 조건에서 크로마이징 처리를 실시한 후에 AISI H13강은 AISI 1020강에 비해 확산층의 깊이

가 150 $\mu\text{m}$ 정도로 적게 나타났다.

0.15%의 탄소와 Cr-Mo 등을 함유하고있는 튜브강인 ASTM A213에 대해 크로마이징 처리를 실시한 후의 미세조직을 Fig. 1(e)에 나타내었으며 크롬 확산 깊이는 200 $\mu\text{m}$ 정도로 측정되었다. 모재에 탄소 함유량이 적기 때문에 크롬 확산층 내에 탄화물을 거의 관찰할 수 없었으며, 또한 탈탄층의 깊이도 가장 깊으며 탈탄층인 확산층 바로 밑은 거의 탄소가 존재하지 않는 조직과 입계만을 관찰할 수 있었다.

철계 내열 합금인 Inconel 718에 크로마이징 처리를 한 결과를 Fig. 1(f)에 나타내었다. Inconel 718의 탄소 함유량은 최대 0.04%로서 크로마이징 처리 중에 크롬 탄화물의 형성이 억제되면서 크롬의 확산이 가장 활발히 일어나서 동일 조건에서 크롬 확산층의 깊이는 약 300 $\mu\text{m}$ 정도로 4가지 소재 중에 가장 깊게 나타났다. 따라서 크로마이징 처리 과정에서 처리 층의 깊이에 탄소 함유량이 크게 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

### 3. 1. 2 XRD분석

크로마이징 처리를 실시한 후 시편 표면에 형성된 상의 종류를 분석하기 위한 XRD결과를 Fig. 2에 나타내었으며, 각각의 시편에서 각 상의 상대적인 회절강도는 다르지만 표면에 크롬 탄화물인

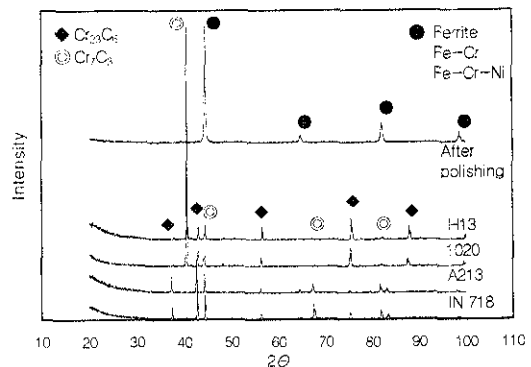


Fig. 2 XRD patterns of chromized specimens and XRD patterns after polishing the surface chromium carbide away

$Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$  등이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 크롬은 활동도가 낮을 뿐 아니라 탄소와 반응성이 좋아서 크롬 탄화물을 쉽게 형성하는 것으로 알려져 있는데, 본 연구 결과에서도 강의 종류에 무관하게 표면에 크롬탄화물이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 특히 탄소가 극히 미량 함유된 Inconel718의 경우에도(최대 0.04%) 표면에 크롬 탄화물이 형성되어 있는 것을 확인하였다. 또한 표면에 형성된 크롬 탄화물을 제거하고 난 뒤에 크롬 확산층에 대하여 XRD 분석을 실시한 결과를 Fig. 2에 함께 나타내었다. 크롬은 페라이트 안정화 원소로서 Fe-Cr 상태도에서 약 12%Cr까지의 크롬이 함유되면 Fe-Cr은 페라이트 상을 가지게 된다. 본 연구 결과에서도 Fig. 2에서 보여 주는 바와 같이 표면 크롬 탄화물을 제거한 크롬 확산층은 4종류의 시편들에서 공통적으로 크롬이 고용된 상태의 페라이트상으로 확인 되었다.

## 3. 2 플라즈마 질화

### 3. 2. 1 미세조직

크로마이징 처리를 한 후에 표면의 크롬 탄화물을 제거하고 530°C에서 1시간 동안 플라즈마 질화 처리를 실시한 시편의 단면 미세조직 사진을 Fig. 3에 나타내었다. AISI 1020강은 질화 능력을 향상시키는 알루미늄이나 크롬과 같은 원소가 포함되어 있지 않기 때문에 질화의 깊이도 얇고 질화에 의한 경도 향상도 적지만<sup>16)</sup> Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 AISI 1020강에 크로마이징 처리를 실시하여 크롬 확산층을 형성시킨 후에 플라즈마 질화 처리를 실시하는 방법으로 표면에 질화물을 형성하고 70~80 $\mu$ m두께의 질소 확산 층을 형성시킬 수 있었다. 이것은 크로마이징에 의해 확산 침투된 크롬이 질화 처리 과정에서 질소와 친화력이 강하기 때문에 가능한 것으로 사료된다. H13강, A213강, Inconel 718역시 크로마이징 층 위에 균일한 질소 확산 층을 얻을 수 있었다. 탄소가 비교적 적은 A213강과 Inconel 718의 경우에는 질화층 내부에 크롬 탄화물을 거의 관찰할 수 없었

지만 H13강은 Fig. 3(b)나 Fig. 3(d)에 보여 주는 바와 같이 크롬 탄화물이 많이 관찰되었다. AISI 1020강과 H13강의 질소 확산층 즉 복합 처리층의 확대된 단면 사진을 각각 Fig. 3(c)와 3(d)에 나타내었다. 표면의 크롬 탄화물만을 제거 하였으므로 AISI 1020강의 입계 크롬 탄화물이 관찰되며 H13강의 경우에는 복합 처리층 내부의 방추형의 크롬 탄화물의 경계가 선명하게 관찰되었다.

### 3. 2. 2 EDS분석 및 XRD분석

AISI 1020강과 A213강에 대해 크로마이징 처리 후, 플라즈마 질화 처리로 복합처리한 시편에 대해서 EDS line profile분석 결과를 Fig. 4(a)와 4(b)에 나타내었다. AISI 1020강, A213강 모두, 철인 모재 위에 크롬의 확산을 확인할 수 있었으며 복합처리 후에는 질소가 확산하였음을 확인하였다. 또한 크로마이징 후 질화에 의해 형성된 상의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 각 시편 표면에 철계 질화물인  $Fe_{2-3}N$ ,  $Fe_4N$  등과 함께  $CrN$ 상이 생성된 것을 관찰할 수 있었으며 모재의 탄소 함량이 많을 수록  $CrN$ 보다 철계 질화물의 회절 강도가 커짐을 알 수 있었다. XRD 분석에서 회절 빔의 강도는 동일 조건일 경우 회절을 일으키는 상의 양에 비례하므로 탄소 함량이 적을 수록  $CrN$ 상의 양이 많아진다고 판단할 수 있다. PVD법에 의한  $CrN_x$ 박막은 증발된 크롬 원자와 질소 원자가 화합물을 형성하여 시편 표면에 증착하여 형성된다고 할 수 있지만, 본 실험에서 사용한 복합 처리 방법에서는 질소원자가 직접 시편과 충돌하여 철계 질화물과  $CrN$ 상을 형성하였다. 시편의 조성 중에 질소와 결합할 수 있는 크롬이 많으면  $CrN$ 상의 양이 많아지고 크롬 탄화물과 같이 질소와 결합하지 않는 상이 많으면 철계 질화물이 많이 형성된 것으로 판단된다.

### 3. 2. 3 단면 경도 분포

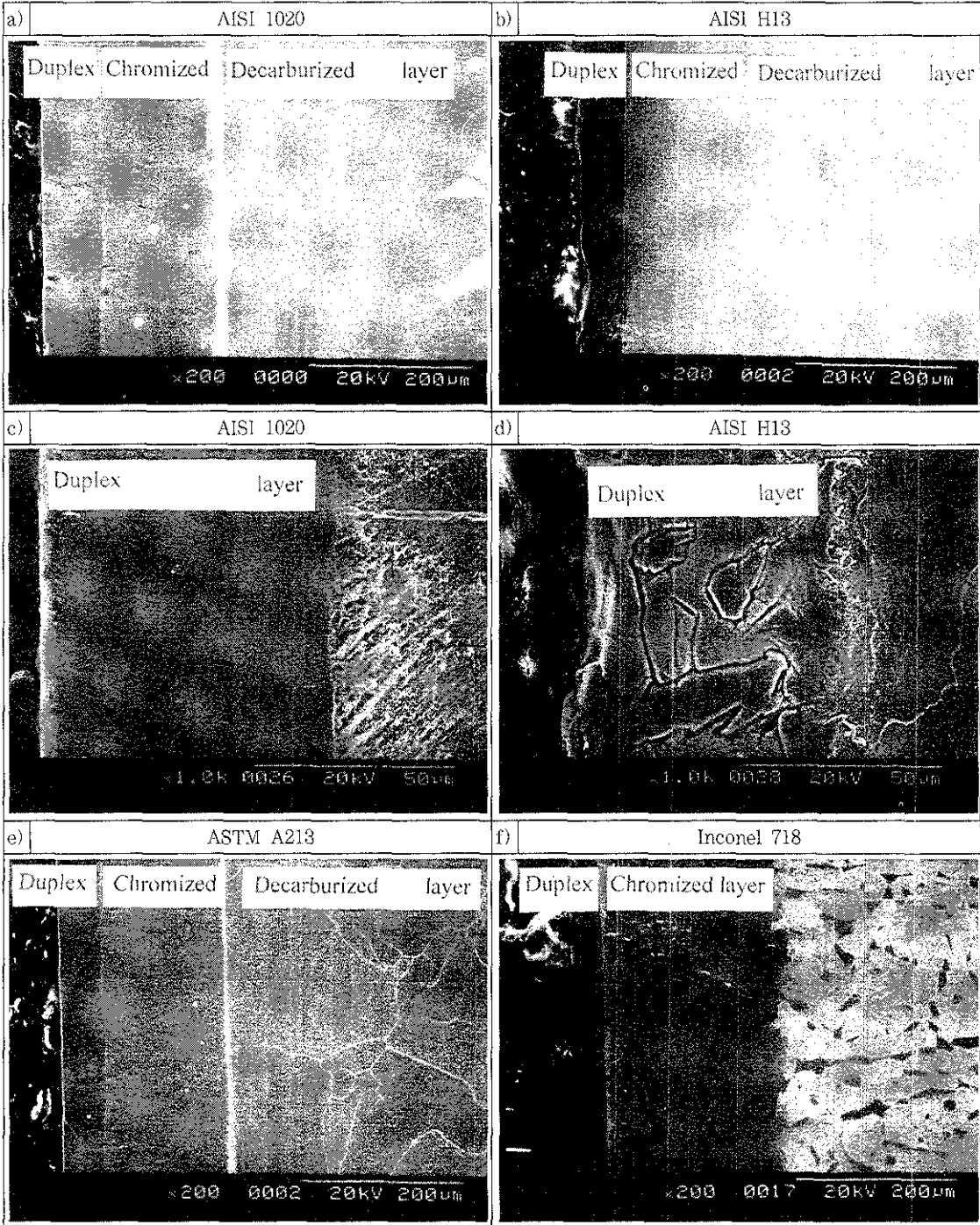


Fig. 3 Cross-sectional SEM micrographs of chromized and plasma nitrided layer of a) AISI 1020, b) AISI H13, e) ASTM A213, f) Inconel 718. c) and d) enlarged duplex treated layer of AISI 1020 and AISI H13, respectively

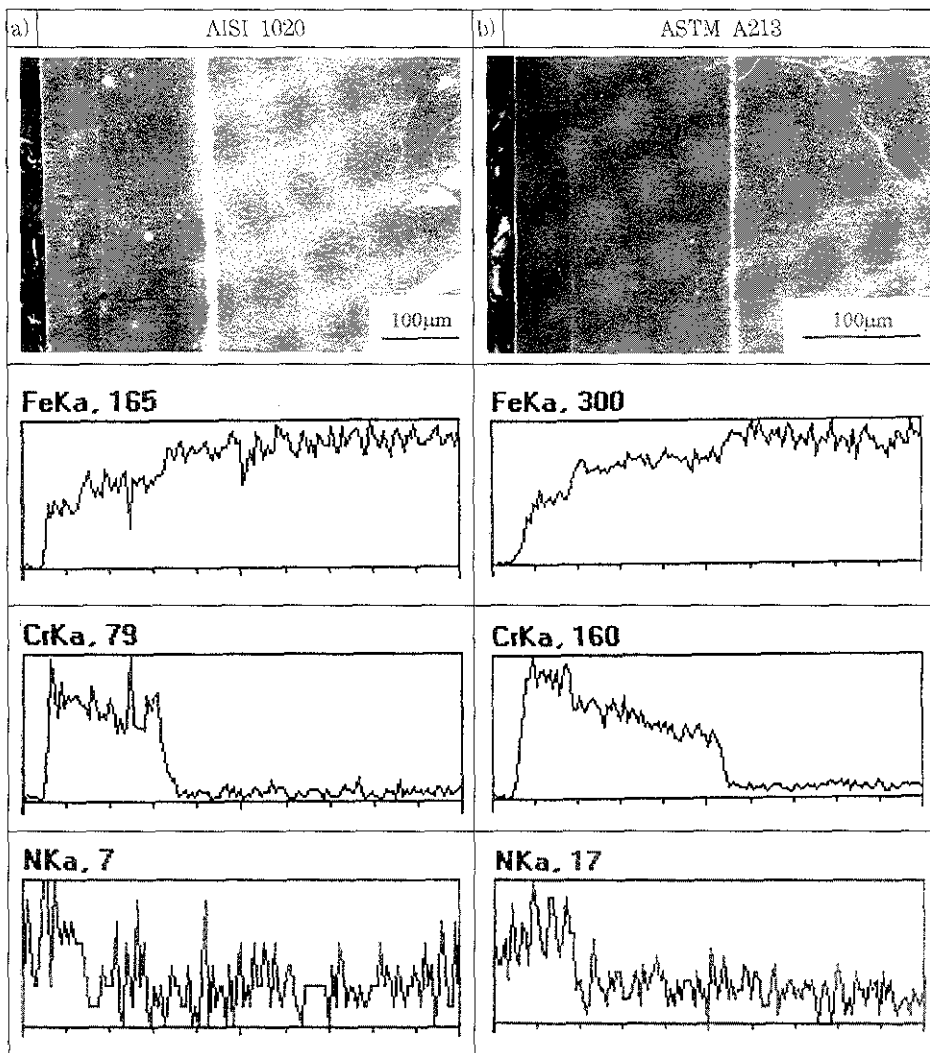


Fig. 4 EDS line profiles of Cr, N in the chromized and nitrided specimens of (a) AISI 1020 (b) ASTM A213

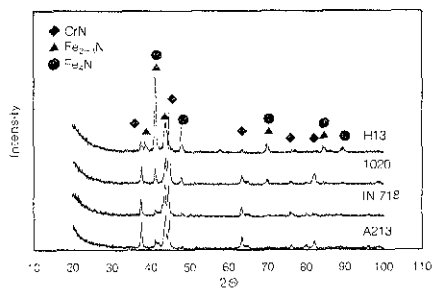


Fig. 5 XRD patterns of chromized and nitrided specimens

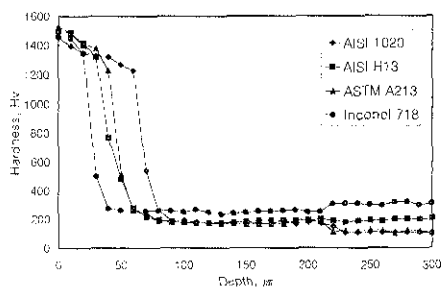


Fig. 6 Cross-sectional microvickers hardness profiles of chromized and nitrided specimens

Fig. 6은 크로마이징 후 질화처리를 실시하여 단면의 경도 분포를 microvickers 경도 측정기를 이용하여 표면으로부터의 깊이에 따라서 측정한 결과이다. PVD방법에 의한 CrN<sub>x</sub>코팅의 표면 경도는 1600~2000Hv<sup>6)</sup>로 보고 되었으며 복합 처리에 의해 형성된 표면층의 경도는 1400~1500Hv로서 200~500Hv정도 낮은 값을 나타내고 있다. 이것은 복합 처리에 의해 형성된 표면층은 철계 질화물과 CrN화합물의 혼합 상이기 때문으로 판단할 수 있다. AISI 1020강은 질화용 강이 아니지만 크로마이징 처리에 의해 80 $\mu$ m까지 질소가 확산하였으며 복합 처리층은 1200Hv이상의 경도를 나타내며 감소하고 있었고 190 $\mu$ m까지의 크로마이징 층의 경도는 약200Hv로서 일정한 수준을 유지하고 있었다. 모재는 160Hv까지 경도가 떨어졌지만 이것은 탈탄에 의한 것으로 판단된다. AISI H13강은 40 $\mu$ m까지 복합 처리층을 형성할 수 있었고 복합 처리층은 AISI 1020강과 비슷한 경도 분포를 나타내었으며 160 $\mu$ m까지의 크로마이징 층 역시 200Hv의 경도를 나타내었지만 모재는 합금 원소의 영향으로 200Hv의 경도를 유지하고 있었다. A213강의 복합 처리층은 50 $\mu$ m까지이고 크로마이징 층은 200 $\mu$ m로 모재까지 AISI 1020강과 유사한 경도 분포를 나타내고 있었다. Inconel 718의 복합 처리층은 위의 세 시편과 비슷한 경도분포를 나타내었으며 크로마이징 처리 후에도 크로마이징 층은 약280Hv, 모재는 380Hv정도를 유지하고 있었다.

### 3.3 고온 마모

Fig. 7은 600 $^{\circ}$ C, 하중 0.4kgf, 선속도 0.3m/s, 마모거리 2000m, 무윤활 조건에서 상대재를 알루미늄이나 볼로 ball-on-disk 형의 마모시험기를 이용하여 크로마이징 처리한 것과 복합 처리한 AISI 1020와 H13강에 대하여 마모 시험을 실시한 후 마모흔적의 SEM 사진과 조도 측정 결과를 나타내고 있다. 또한 조도 측정결과를 토대로 마모 부피

를 구한 것과 마모 전후의 무게 변화 측정 결과를 Fig. 8(a)와 8(b)에 나타내었다.

AISI 1020 강에 크로마이징 처리를 하여 마모 시험을 한 결과, Fig. 7(a)의 마모 흔적에서 보여 주는 바와 같이 응착 마모 거동을 하고 있었다. 이러한 응착 마모는 두 표면이 접촉하여 이동하면서 소성 변형이 생기고 응착이 생길 수 있도록 충분한 압력이 가해질 때 발생하는 마모이다. Fig. 7(a)와 7(c)와 같이 응착 마모의 형태는 표면의 미세 돌기들의 응착이 일어나 금속이 미끄러지는 형태이고 부분적으로 응착 부위가 끊어진 형태를 나타낸다. AISI 1020 강에 크로마이징 처리를 하면 Fig. 6에서 중간 층인 크로마이징 층의 경도인 약 200Hv정도의 표면 경도를 가지게 된다. 그러므로 같은 하중에서도 CrN 상을 형성시켜 경도를 높인 시편과 달리 심한 응착마모에 의해 시편 표면의 입자들이 이탈하게 되어 Fig. 8(a)와 같이 높은 마모 부피 값을 나타내고 있으며 산화에 의한 무게 증가량 보다 마모량이 많아서 Fig. 8(b)에서 무게 감소량이 많게 나타났다.

AISI 1020 강에 크로마이징 처리 후 플라즈마 질화를 하여 마모 시험을 실시한 후 결과는 Fig. 7(b)의 마모 흔적에서 보는 바와 같이 연삭 마모 거동을 하고 있었다. 연삭 마모는 두 표면에서 상대적으로 경한 입자나 미세 돌기와의 접촉에 의해 표면의 재료가 제거되거나 이탈되는 현상이다. 따라서 상대적으로 경한 물체는 표면의 움직임에 따라 상대재료를 자르거나 제거시킨다. Fig. 7(b)와 7(d)와 같이 연삭 마모의 형태는 정기질한 형태를 나타내며 마모 입자는 날카로운 형태를 나타낸다. CrN상 및 질화물을 형성시키면 1500Hv 정도의 높은 표면 경도를 가지게 되며 이에 따라 알루미늄이나 볼과 연삭 마모를 일으키게 되고 Fig. 8에서 처럼 마모 부피가 매우 적을 뿐 아니라 마모 부피에 의한 것 보다 산화에 의해서 무게가 증가하는 현상을 보이고 있었다.

크로마이징 처리한 AISI H13강 역시 200Hv의



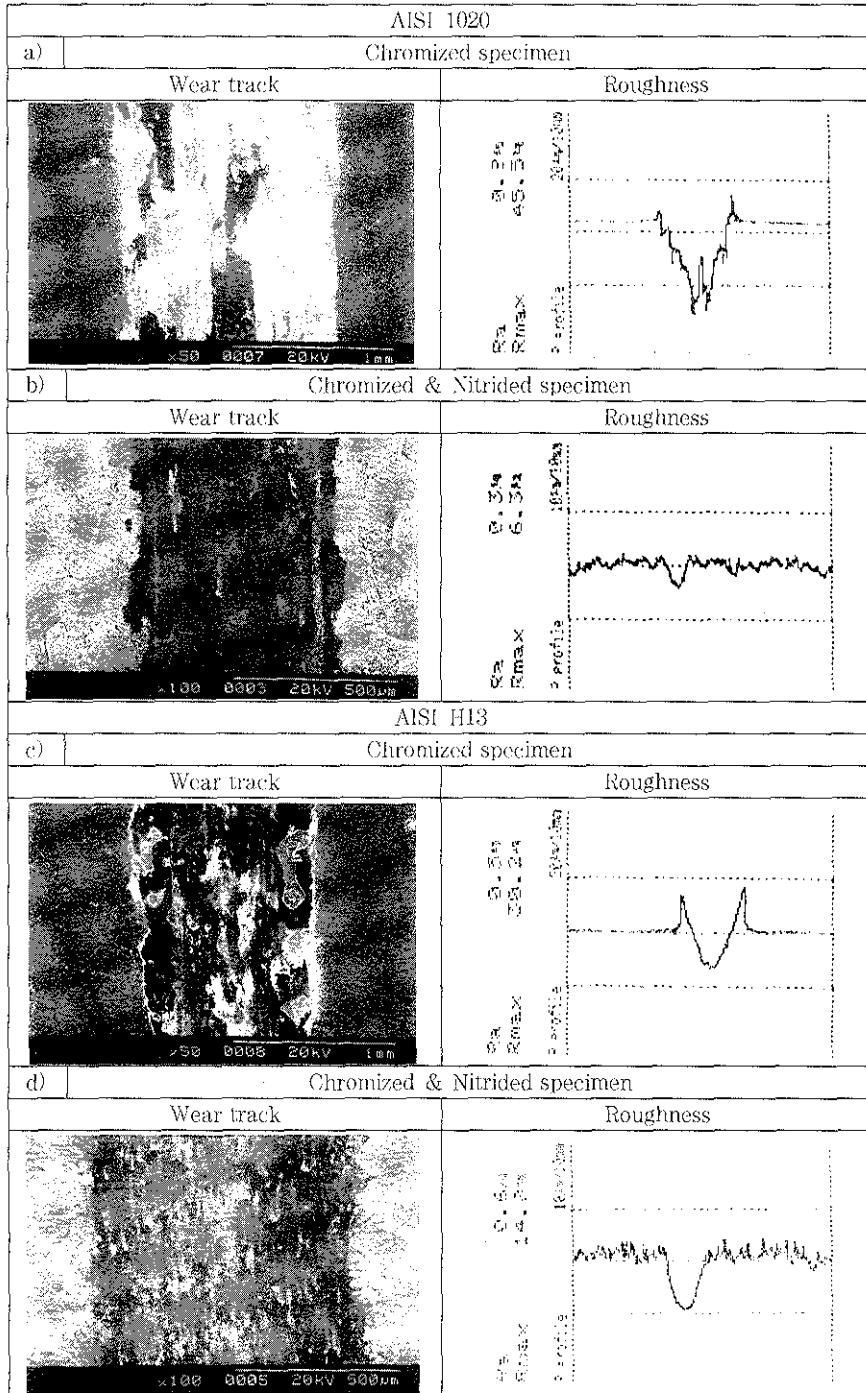
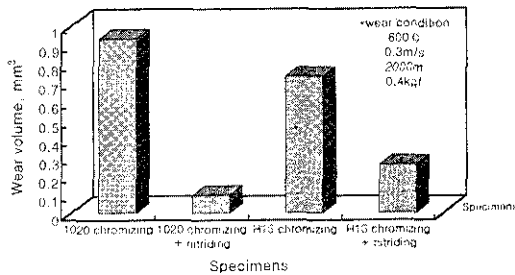
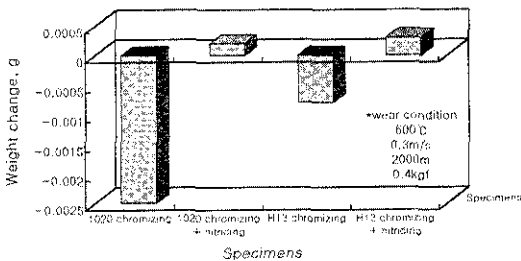


Fig. 7 SEM micrographs and roughness profiles after the wear test at 800°C on (a) chromized AISI 1020 specimen; (b) chromized and nitrided AISI 1020 specimen; (c) chromized AISI H13 specimen; (d) chromized and nitrided AISI H13 specimen

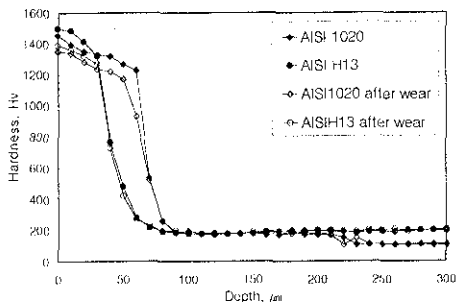
표면 경도를 가지게 되고 Fig. 7(c)에 나타낸 바와 같이 응착 마모 거동을 하고 있었다. 이러한 응착 마모에 의해 Fig. 8에서와 같이 높은 마모 부피를 나타내고 있으며 산화에 의한 무게 증가량



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 a) Wear volume and b) weight change after the wear test: at 600°C on chromized AISI 1020 and AISI H13 and chromized and nitrided AISI 1020 and AISI H13, c) cross-sectional microvickers hardness profiles after the wear test at 600°C on chromized and nitrided AISI 1020 and AISI H13

보다 마모량이 많기 때문에 무게는 많은 감소를 보이고 있었다. 크로마이징 처리 후 플라즈마 질화를 실시한 AISI H13강에 마모시험을 한 결과는 CrN상 및 철계 질화물에 의해 Fig. 7(d)와 같이 연삭 마모 거동을 하고 있었다. AISI 1020강과 유사하게 표면 경도는 1500Hv정도로서 적은 마모 부피를 나타내고 있고 또한 마모 부피에 의한 것보다 산화에 의한 무게 증가 현상을 보이고 있었다.

같은 조건에서 H13 강에 CrN<sub>x</sub>박막을 이온 플레이팅법을 이용하여 질소 분압 1×10<sup>-2</sup>torr, -200V의 바이어스 전압으로 합성시켜 마모 시험을 실시한 결과는<sup>12)</sup> 박막 표면에 크롬 산화물의 형성으로 인해 상대재인 알루미늄이나 ball과 동종의 화합물 접촉을 일으켜 우수한 마모 특성을 나타내고 있었다. 그러나 마모 트랙 내에 소착에 의한 박막의 flaking현상이 일어나고 있었다. 조도 측정의 결과를 보면 Fig. 7(b)와 7(d)의 마모 깊이가 CrN<sub>x</sub>박막에 비해서 크게 된 이유는 탈탄에 의해 모재가 연화되었기 때문으로 사료된다. 그러나 마모 거동을 CrN<sub>x</sub>박막과 비슷한 연삭 마모 거동으로 변화시키므로 내마모성을 충분히 향상시킬 수 있었다.

AISI 1020과 H13 강에 복합 처리한 시편의 600°C 마모 전후의 경도 변화를 Fig. 8(c)에 나타내었다. 600°C에서 마모시험을 수행하는 데 소요되는 시간은 약 2시간으로 크로마이징 처리한 시편은 표면 상태도 양호했을 뿐만 아니라 마모 시험 전후의 경도 변화는 거의 없는 것으로 측정되었다. 하지만 Fig. 8(c)와 같이 크로마이징 후 질화 처리한 시편은 복합 처리층의 경도는 약간씩 감소하였고 크로마이징 층과 내부의 경도에는 거의 변화가 없는 것으로 측정되었다. 이것은 CrN상은 600°C에서 안정한 상으로 알려져 있지만 철계 질화물은 분리가 일어나고 이탈현상이 일어나 약간의 경도 감소와 산화를 일으키기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1) 강에 pack cementation 법을 이용 5시간 크

로마이징 처리를 실시하여 크롬을 확산 시킨후 530℃, 1시간 플라즈마 질화 처리를 실시한 복합 표면처리에 의해 성공적으로 CrN 상과 Fe<sub>x</sub>N상이 형성된 복합층을 얻을 수 있었다.

2) 고온 마모시험에서 마모 흔적의 사진과 조도 측정 결과에 대해서 크로마이징 처리한 시편과 복합 처리한 시편을 비교하여 보았을 때 크로마이징 처리한 시편은 알루미늄과 불과 응착마모 거동을 하면서 마모깊이와 마모 흔적의 폭이 커졌지만 크로마이징한 후 플라즈마 질화 처리를 실시하여 CrN 상을 형성시킨 시편은 연삭 마모 거동을 하면서 비교적 거의 마모가 일어나지 않았음을 관찰할 수 있었다.

3) CrN<sub>x</sub> 박막과 크로마이징 후 질화한 H13강을 비교해 볼 때 마모량은 CrN<sub>x</sub> 박막에 비해서 다소 많았지만 CrN<sub>x</sub> 박막은 마모에 의해서 막의 파괴가 일어나고 있었지만 크로마이징과 플라즈마 질화 처리는 확산에 의한 표면 처리이므로 CrN<sub>x</sub> 박막 처럼 두께에 제약을 크게 받지 않는 장점이 있다. 즉 크롬확산처리와 질화처리는 코팅층의 경도와 안정성 및 적정 두께의 표면층 형성 측면에서 CrN<sub>x</sub> 이온 플레이팅을 대체할 수 있을 것이다

## 후 기

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 5. 참고문헌

1. S. Komiya, S. Ono, N. Umezumi and T. Narusawa, *Thin Solid Films*, 45 (1997) 433
2. J. P. Terrat, A. Gaucher, H. Hadj-Rabah and R. Y. Fillit, *Surf. & Coat. Technol.*, 45 (1991) 59
3. D. Wang and T. Oki, *Thin Solid Films*, 185 (1990) 219
4. A. Matthews, *Sur. Eng.*, 1 (1985) 93
5. D. Schaufler, *Megatech. Oberflächentech.*, 9 (1990) 36
6. A. Erdemir, W. D. Carter, R. F. Hochman and E. I. Meletis, *Mater. Sci. & Eng.*, 69 (1985) 89
7. B. Navinsek, J. Brguljan and M. Peternel, *Nater.-Wiss. Werkstofftech.*, 20 (1989) 166
8. Bor-Yuan Shew, Jow-Lay Huang, *Surf. & Coat. Technol.*, 71 (1995) 30-36
9. David A. Glocker, *Handbook of Thin Film Process Technology* (1995)
10. A. Aubert and R. Gillet, *Thin Solid Films*, 108 (1983) 165-172
11. B. Navinsek, P. Panjan, A. Cvelbar, *Surf. & Coat. Technol.*, 74-75 (1995) 155-161
12. I. Milosev, H. H. Strehblow, B. Navinsek, *Surf. & Coat. Technol.*, 74-75 (1995) 897-902
13. B. Navinsek, P. Panjan, *Surf. & Coat. Technol.*, 74-75 (1995) 919-926
14. Vishal Agarwal and Arnold R. Marder, *Materials Characterization* 36 (1996) 35-42
15. S. Y. Lee, J. W. Chung, K. B. Kim, J. G. Han, S. S. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, 86-87 (1996) 325-331
16. T. Hurkmans, D.B. Lewis, W. D. Munz, *Surf. & Coat. Technol.*, 86-87 (1996) 192-199
17. 김형준, 성균관대학교 금속공학과 석사학위논문 (1997)