

강 기판 위에 아크이온 플레이팅된 CrN박막의 산화

이 동 복 · 이 영 찬

성균관대학교 플라즈마 응용표면기술 연구센터

The Oxidation of CrN Films Arc-ion Plated on a Steel Substrate

Dong Bok Lee and Young Chan Lee

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

(2000년 10월 24일 받음, 2001년 3월 14일 최종수정본 받음)

초 록 아크이온 플레이팅 장치를 이용하여 STD61강 기판 위에 이온질화 전처리를 행하거나 하지 않은 후, CrN박막을 증착하고, 대기중 700~900℃의 온도에서 40시간동안 이들에 대한 산화거동을 연구하였다. 산화거동은 열중량분석기, X선회절기, EDS, SEM을 이용하여 조사하였다. 증착된 CrN박막은 CrN과 Cr₂N의 두 상으로 구성되어 있었다. CrN박막은 보호적 Cr₂O₃층을 형성하여 기판을 산화로부터 보호하였다. 이온질화처리는 CrN박막의 내산화성에 영향을 주지 않았다.

Abstract CrN films were deposited onto STD61 steel substrates using an arc-ion plating apparatus, with and without ion-nitriding pretreatment, and their oxidation was studied between 700 and 900°C for 40hr in air. The oxidation behavior was examined by thermogravimetric analyses, X-ray diffraction, EDS and SEM. The deposited CrN films consisted of CrN and Cr₂N phases. The CrN films increased the oxidation resistance of the substrate by forming a protective Cr₂O₃ layer. The ion-nitriding pretreatment has not affected the oxidation resistance of the CrN film.

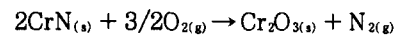
Key words : CrN film, ion-nitriding, oxidation, steel.

1. 서 론

첨단산업이 발달함에 따라 열악한 조건에서도 사용이 가능한 우수한 제품에 대한 요구가 증대되고 있다. 이에 걸맞은 소재의 개발은 새로운 물질의 합성, 여러 상이한 특성을 갖는 소재의 복합화 등의 방법을 통해 활발히 이루어지고 있다. 그러한 방법의 하나로 오래 전부터 활발히 개발이 진행되고 있는 분야가 바로 박막분야이다. 전기도금 Cr박막과 비교하여 전해액 중에 발생하는 수소에 의한 취성과 폐액발생의 문제가 없는 장점을 지닌 CrN박막은 1980년대 중반부터 연구 개발되기 시작하여^{1, 2)} 최근에 주목되고 있는 경질내마모 박막으로서 독일, 일본 등에서 연구 개발되어 금형재료, 기계부품 등에 적용함으로써 환경문제뿐만 아니라 기계부품의 수명 향상 및 제품의 경쟁력을 상승시켜 오고 있다. 일반적으로, 열간금형재 등은 제조가격이 고가일 뿐만 아니라, 조업시 높은 손상속도로 인하여 제품 생산속도 및 원가절감 측면에서 현장 애로점으로 부각되고 있는 실정이다.

특히, CrN박막은 Cr박막 또는 TiN박막보다 좋은 내마모성과 부식저항을 갖고 있고 다양한 질소분압하에서도 화학증착법(CVD) 또는 물리증착법(PVD)에서도 쉽게 합성할 수 있는 장점을 가지고 있다.^{3~15)} 그런데, 박막의 성질은 경도, 강도, 밀착력, 마찰계수 등의 기계적성질 뿐만 아니라 수용액, 대기중 또는 고온 부식환경에도 크게 의존하기 때문에 박막의 내부식성은 재료의 내구성을 결정하는 중요

한 인자이다. 일반적으로, 표면 부식생성물은 표면경도를 낮추고 박리되어 재료의 사용수명 또는 사용가능 온도를 저하시키게 한다. 고온산화시 CrN박막은 다음의 반응식에 의해 산화된다.



반응생성물인 Cr₂O₃는 CrN박막 위에 얇은 층으로 존재하며, 질소는 산화막으로부터 이탈하여 대기중으로 방출되는 것으로 널리 알려져 있다.^{3~15)} 본 연구의 목적은 CrN박막에 대한 산화실험을 행하고, 본 실험결과를 기존에 발표된 다수의 CrN박막 산화에 관한 연구^{3~15)}와 비교검토하고, 플라즈마 이온질화 전처리가 CrN박막의 산화에 미치는 영향을 조사하는 것이다.

2. 실험 방법

열간금형재료 또는 절삭공구로 널리 사용되는 STD61 강(Fe-4.49Cr-1.31Mo-1.10Si-0.96V-0.42Mn-0.37C-0.03P-0.03S, wt%)을 진공 열처리로 장입하여 1030℃에서 1시간 동안 균질화 처리한 후, 액체질소를 노내에 넣어 넣어 소입하고, 530℃에서 2시간동안 2회 뜨입하는 열처리를 행한 후, 직경 10mm, 두께 1mm의 disk 형태로 가공하여 기판재료로 사용하였다.

차후 증착시키고자 하는 CrN박막의 밀착성과 균일성을 증진시키기 위한 플라즈마 이온질화 전처리는 기판을 방전

실내에 장입한 후, 방전실 벽(+)과 시편(-)에 직류고전압을 가하면서 1~5 torr하에서 1:1의 질소와 수소혼합가스 분위기에서 4시간동안 이온질화 함으로써 이루어졌다. 이온질화처리 되거나, 되지 않은 기관표면 위의 CrN박막 증착은 arc ion plating 장치를 이용하였다. 기관을 흑연가열판 위에 놓고 분당 5회전시키면서, 기관과 Cr target를 17cm 떨어뜨린 상태에서 3.7×10^{-2} torr의 질소분위기 하에서 아크전류는 63A, bias전압은 0V로 하여, $400 \pm 30^\circ\text{C}$, 2시간동안 증착시키는 공정을 2회 반복하여 두께 4~4.5 μm 의 CrN박막을 기관 양면에 각각 증착시킴으로써 이루어졌다. 산화시험 직전에 시편의 박막층이 손상되지 않게끔 주의하면서 아세톤과 알코올로 세정하였다.

이온질화 전처리 되거나 되지 않은 CrN박막이 증착된 시편에 대한 산화시험은 10^{-6}g 의 정밀도를 가진 Shimadzu TGA-51H 열칭칭(thermogravimetric analyzer)을 사용하여 700, 800, 900 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 대기중 산화시키면서 산화에 따른 무게증가량을 연속적으로 측정함으로써 이루어졌다. 산화실험 후 형성된 산화물의 종류를 밝히기 위하여 X선 회절분석법(XRD)을 이용하였고, 산화물의 표면과 단면의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자 현미경(SEM), 산화물의 화학조성 및 성분분포를 살펴보기 위하여 EDS(Energy dispersive spectrometer)를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

크롬 질화물은 Cr₂N 및 CrN의 두 개의 중간화합물이 존재한다. 육방정구조인 Cr₂N(a=4.811 Å, c=4.484 Å)의 존재영역은 온도에 따라 달라져서, 1640 $^\circ\text{C}$ 에서 18%N-32.9%N으로 가장 넓고 상온에서는 30.0%N-32.9%N으로 좁아진다. 면심입방구조인 CrN(a=4.140 Å)의 존재영역은 온도에 거의 무관하게 49.5%N-50.0%N의 범위이다.¹⁶⁾ 본 실험에서 제조된 박막층의 회절분석 결과인 그림 1로부터 박막층은 CrN과 Cr₂N의 두상으로 구성되어 있음을 알 수 있고, JCPDS 회절패턴과 비교해 볼 때, CrN은 회절강도가 거의 일치하였으나, Cr₂N은 회절강도가 100인(111)면 뿐만 아니라, 회절강도가 15인(300)면도 높게 나와서(300)방향으로의 우선방위도 존재함을 알 수 있다. Cr-N 평형상태¹⁶⁾에 의하면, 실온에서는 32.9%N-49.5%N 구간에서 Cr₂N과 CrN이 공존하며, 50.0%N 이상에서는 CrN만 존재하는데, EPMA 성분분석에 의하면, 본 실험에서 제조된 CrN박막의 조성은 64.4%Cr-35.6%N이었으므로 상평형도와 일치하였다. 참고로, 기존의 연구에 의하면^{5, 8, 9, 13)} Cr₂N상보다는 CrN상의 내산화성이 더 좋으며, 코팅의 양론성, 즉, Cr_{1-x}N_x에서 x값은 내산화성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

그림 2는 STD61강 기관, CrN코팅된 시편 및 이온질화 전처리후 CrN코팅된 시편을 700~900 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 40시간동안 산화시켰을 때 산화시간에 따른 시편의 단위면적당 무게변화를 나타내는 산화곡선이다. 강기관은 800 $^\circ\text{C}$ 까지는 포물선적 산화거동을 나타내어 비교적 우수한 내산화

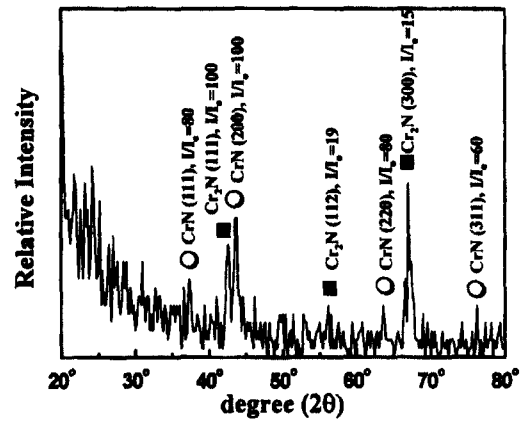


Fig. 1. Typical X-ray diffraction pattern of CrN films deposited on a STD61 substrate by arc-ion plating. JCPDS filed diffraction planes and relative intensities (I/I₀) were denoted.

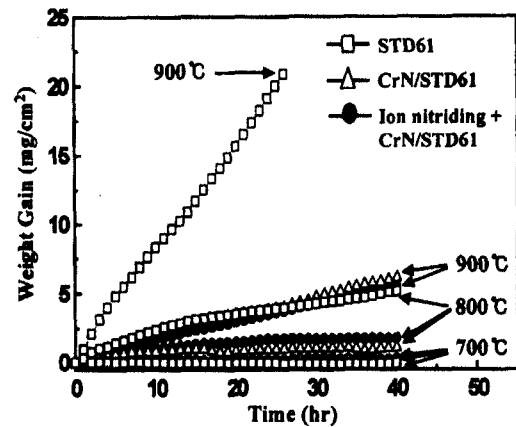


Fig. 2. Weight gain vs. oxidation time curves for the CrN films with and without ion-nitriding pretreatment, and for the STD61 substrate.

성을 갖고 있으나, 산화온도의 증가에 따라 산화속도가 급격히 증대되어 900 $^\circ\text{C}$ 에서는 거의 선형적 산화속도를 나타내고 있다. 코팅된 시편의 경우 내산화성은 크게 증진되어 모든 온도에서 적은 무게증가량을 나타내고 있으며, 특히, 900 $^\circ\text{C}$ 까지도 여전히 포물선적 산화거동을 나타내어 박막의 산화반응은 모든 실험온도에서 각종 이온의 확산에 의해 지배됨을 알 수 있다. 700 $^\circ\text{C}$ 와 900 $^\circ\text{C}$ 에서는 이온질화를 하지 않은 시편이, 800 $^\circ\text{C}$ 에서는 이온질화를 한 시편이, 더 좋은 내산화성을 나타내고 있지만, 이는 실험오차 범위내라고 추정되므로, 이온질화 전처리가 CrN박막의 내산화성에 미치는 효과는 전반적으로 미미하다고 사료된다.

그림 3의 (a)와 (b)는 이온질화 전처리되거나 되지 않은 CrN박막 위에 생성된 산화물에 대한 대표적인 X선시험 결과로서, 산화반응에 의해 생성된 산화물은 항상 Cr₂O₃로만 구성되어 있으며³⁻¹⁵⁾, 산화되지 않고 남아있는 박막의 회절선들도 보인다. 산화온도가 높을수록 산화가 더 많이 되어 CrN박막층의 회절강도는 낮아지고 Cr₂O₃의 회절강도는 높아졌다.

그림 4는 준비된 CrN박막시편에 대한 산화시험 전후의

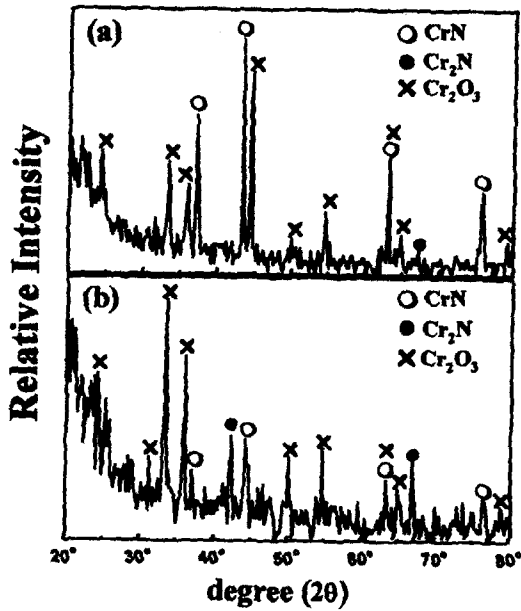


Fig. 3. XRD patterns of the scale formed after oxidation in air. (a) CrN with ion-nitriding pretreatment, 800°C, 40 hr, and (b) CrN without ion-nitriding pretreatment, 900°C, 40 hr.

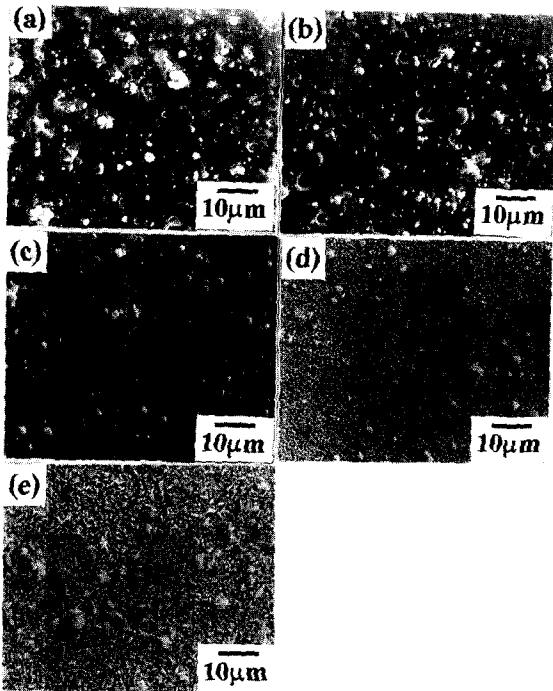


Fig. 4. SEM topographies of the outer surface of the specimen. (a) CrN without ion-nitriding pretreatment, before oxidation, (b) CrN with ion-nitriding pretreatment, before oxidation, (c) CrN without ion-nitriding pretreatment after oxidation at 700°C for 40 hr, (d) CrN with ion-nitriding pretreatment after oxidation at 800°C for 40 hr, and (e) CrN without ion-nitriding pretreatment after oxidation at 900°C for 40 hr.

표면사진이다. 이온질화 전처리되거나 되지 않은 시편 모두에서 산화전 표면은 평활하지만 다수의 미세기공과 크고 작은 droplet 입자들이 존재하고 있다(그림 4(a), (b)).⁷⁾ 이온질화 전처리 유무와 관계없이 산화된 CrN박막 위에 형

성된 산화물의 표면형상은 동일 산화조건에서는 동일하였기 때문에, 그림 4(c)-(e)에는 40시간동안 산화시켰을 때 온도별로 형성된 산화물의 대표적인 표면사진들을 나열하였다. 700°C에서 산화된 시편은 산화량이 적어서 산화되기 전 표면의 형상과 유사하였으며(그림 4(c)), 800°C에서 산화된 시편표면에서는 미세하게 성장한 Cr₂O₃ 산화물 입자들이 관찰되었으며(그림 4(d)), 900°C에서 산화된 시편표면에서는 어느 정도 성장한 Cr₂O₃ 산화물 입자들이 관찰되었다(그림 4(e)).

그림 5는 준비된 CrN박막 시편에 대한 산화시험 전후의 횡단면 사진이다. 이온질화 전처리되거나 되지 않은 CrN박막 모두에서 산화 전 박막두께는 균일하고, 박막과 기관계면은 뚜렷이 구별된다(그림 5(a), (b)). 또한, 그림 4의 박막 외표면사진에서 관찰되었던 약 2µm 내외의 미세기공은 박막의 내부에도 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나, 산화가 진행됨에 따라 가열에 의한 기관원소와 박막구성 성분간의 상호확산이 발생하여 이 계면은 약간 불분명해지는 경향을 가졌다(그림 5(c), (d)). 그림 5(c)와 (d)에 보여준 횡단면 사진에 대한 선분석 결과를 각각 나타낸 그림 5(e)와 (f)에서 두 종류의 시편 모두에서 산화되지 않고 남아있는 CrN박막 위에는 Cr₂O₃가 형성되어 있고, 박막-기관계면에는 모재원소인 Fe와 박막원소인 Cr이 일부 상호고용되어 있음을 알 수 있다. 이러한 상호고용은 박막과 기관의 접착력을 증진시켜 열충격시에도 박막의 박리를 방지할 수 있을 것으로 기대된다. 산화물이 생성됨에 따른 부피팽창과 박막층 내부로 모재구성 원소가 확산함에 따른 부피팽창은 산화막과 산화되지 않고 남아있는 CrN박막층의 두께를 동시에 증가시켰다. 즉, (산화막+남아있는 CrN박막층)의 두께의 합은 두 종류 모두에서 약 6.7µm 내외로서 CrN박막층의 원래 두께인 4~4.5µm보다 1.5배정도 크다. CrN, Cr₂N 및 Cr₂O₃의 분자량과 밀도값을 이용한 계산에 의하면, CrN이 Cr₂O₃로 산화될 경우에는 1.3배, Cr₂N이 Cr₂O₃로 산화될 경우에는 1.7배의 부피팽창이 일어나게 된다. 한편, 이온질화 전처리 되지 않은 그림 5(e)의 경우 산화과정중 박막내의 질소가 대기중으로 이탈되어 질소 농도가 낮으나^{8,15)}, 이온질화 전처리된 그림 5(f)의 경우 전반적으로 질소농도가 높은 이유는 이온질화 전처리효과 때문으로 사료된다. 그런데, 이온질화 전처리 되지 않은 경우(그림 5(e))는 철 성분의 산화막쪽으로의 이동이 뚜렷이 보이며, 이온질화 전처리된 경우(그림 5(f))는 철 성분이 산화막-박막계면 근처에서만 소량 관찰되고 있다. 산화시 기관원소인 철의 외부확산은 농도구배에 의해 항상 일어나지만, 철의 외부확산은 이온질화 전처리가 된 경우(그림 5(f))가 되지 않은 경우(그림 5(e))보다 적게 일어난 이유는, 이온질화 전처리시 기관표면 부근의 다량의 철 성분이 질소와 반응하여 화합물층(ε상)인 Fe₂₋₃N과 확산층(γ상)인 Fe₃N의 질화층이 형성되어 Fe²⁺의 외부확산을 방해하였기 때문¹⁷⁾으로 사료된다. 한편, 박막-기관계면 부근의 Cr도 농도구배에 의해 기관쪽으로 내부확산할 수 있지만, 주어진 실험온도 영역에서는 철 내부에서 Cr의 확산속도는

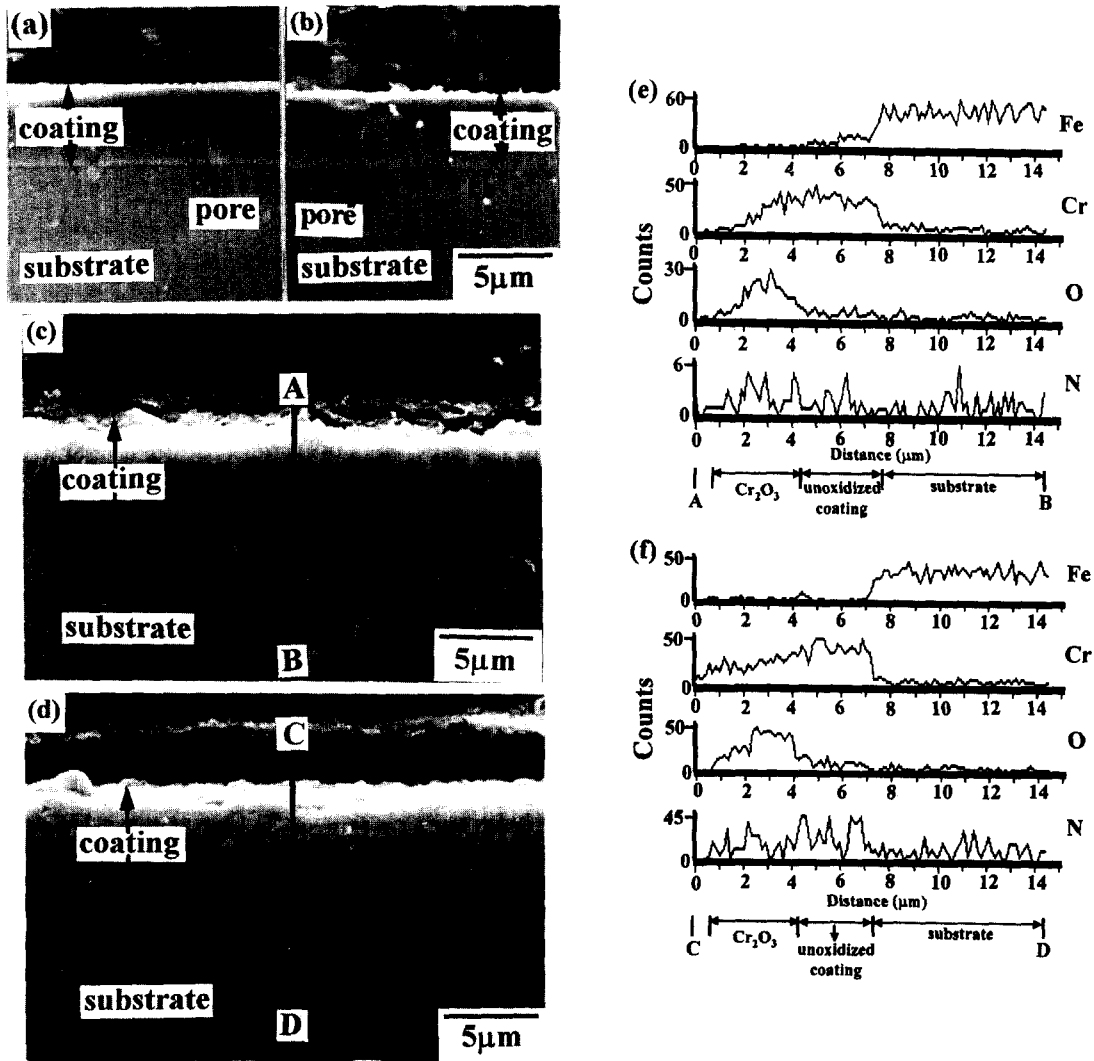


Fig. 5. SEM cross sectional images and EDS line profiles. (a) CrN film without ion-nitriding pretreatment, (b) CrN film with ion-nitriding pretreatment, (c) CrN film without ion-nitriding pretreatment after oxidation at 900°C for 40 hr, (d) CrN film with ion-nitriding pretreatment after oxidation at 900°C for 40 hr, (e) line profiles across A and B of (c), and (f) line profiles across C and D of (d).

$9 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ 정도로 느려서¹⁸⁾ Cr은 기판쪽으로 내부확산한다는 증거는 관찰할 수 없었다. 참고로, 박막-기판계면 부근에서의 Cr의 농도구배는 산화반응 전·후에도 거의 유사하였다. 그러나, 산화과정중 Cr이 외부확산함은 널리 알려진 사실이다.^{3~15)}

최근, Kwon 등⁷⁾은 알루미늄 분말을 사용한 marker 실험에서 분말은 산화물내부에 존재함을 관찰하였다. 만약, 산화가 양이온의 외부확산에 의해서만 지배된다면 marker는 산화물-박막계면에 존재하여야 하며, 산화가 음이온의 내부확산에 의해서만 지배된다면 marker는 산화물표면에 위치하여야 한다. 그런데, 그들은⁷⁾ Cr₂O₃내에서는 상대적으로 이온반경이 작은 크롬이온이 산소이온보다 빨리 이동하는 사실에 근거하여, CrN박막의 산화는 Cr₂O₃중의 크롬이온의 외부확산에 의해 율속되는 것으로 그들은 실험결과를 설명하였다. 그러나, 그들의 실험결과는 실제로는 marker가 산화물내부에 관찰되었으므로 CrN박막의 산화

는 양이온의 외부확산과 음이온의 내부확산에 의해 동시에 지배됨을 보여주고 있다. CrN박막의 산화시 외부확산하는 양이온은 박막성분인 Cr과 기판성분인 Fe이며, 내부확산하는 음이온은 분위기중의 산소이다. CrN박막내의 질소는 산화과정중 대기쪽으로 외부확산함은 잘 알려진 사실이다.^{3~15)} 즉, 산화과정은 산소의 내부확산, 질소와 Cr의 외부확산, 모재원소인 Fe의 산화물쪽으로의 외부확산 등이 동시에 발생하여 반응을 지배하게 된다. 유사하게 Kacsich 등⁹⁾도 Pt marker 실험을 통하여 marker가 산화물중간에 위치한 사실로부터, 산소의 결정립계를 통한 내부확산과 Cr의 외부 체적확산이 CrN의 산화반응을 지배한다고 설명하였지만, 박막-기판간의 상호확산현상에 대해서는 조사하지 않았다.

한편, 본 연구자¹⁹⁾는 TiAlN박막의 경우 산화과정중 산소는 내부확산하고, 기판원소인 Fe는 코팅을 거쳐 산화물의 표면으로 외부확산하고, 박막구성요소인 (Ti, Al, N)은

산화물 의표면쪽과 모재쪽으로 양방향으로 확산함을 설명한 바 있다. CrN박막의 경우는 농도구배에 의해 산소의 내부확산, 기판원소 및 박막성분의 외부확산이 발생된 상이점이 있었다. 또한, TiAlN박막의 산화생성물은 α -Al₂O₃와 TiO₂이고, 내산화성은 α -Al₂O₃의 생성에 크게 의존하였는데, CrN박막의 산화생성물은 Cr₂O₃로만 이루어져 있었다. 그런데, 산화실험은도인 600~900℃의 공기중 또는 산소중에서는 α -Al₂O₃의 성장속도는 무척 느려서²⁰⁾ TiAlN박막의 경우 뚜렷한 α -Al₂O₃ 층을 형성할 수 없어 산화속도가 CrN박막 보다 빨랐으며^{4, 21)} 산화막 주변에서의 각종 이온의 확산도 상대적으로 쉽게 일어났었다. 반면에, CrN박막의 경우, 산화생성물인 Cr₂O₃의 성장속도가 α -Al₂O₃보다 100~1000배정도 빨라서²²⁾ 상대적으로 쉽게 보호산화막을 형성하였고 각종 이온의 확산도 상대적으로 느린 것으로 사료된다. 참고로, 일상적인 산화실험 조건에서의 산소분압은 α -Al₂O₃와 Cr₂O₃를 형성하는데 충분하며, Cr₂O₃는 1100℃ 이상에서는 서서히 증발하는 단점을 갖고 있지만, CrN박막의 상업적 이용은 이 온도보다 훨씬 낮기 때문에 내산화성 측면에서는 CrN박막이 TiAlN박막보다 우수하다고 사료된다.

4. 결 론

STD61강의 고온 내산화성 향상을 위하여 arc-ion plating법으로 이온질화 처리하거나 하지 않은 STD61강 기판 위에 CrN박막을 증착한 후, 대기중에서 700~900℃ 온도 범위에서의 산화특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 철기판은 CrN박막의 증착에 의해서 고온내산화성이 크게 향상되어 포물선적 산화거동을 나타내었다. CrN박막은 Cr₂N과 CrN상으로 구성되어 있었으며, 산화시 Cr₂O₃로 변화하였으며, 산화되지 않고 남아있는 CrN박막은 여전히 Cr₂N과 CrN상으로 구성되어 있었다. 전반적으로 플라즈마 이온질화 처리는 CrN박막의 내산화성에 큰 영향을 미치지 않았다.

2) CrN박막의 산화는 산소의 내부확산, 질소와 Cr의 다량의 외부확산 및 모재원소인 Fe의 산화물쪽으로의 외부확산 등에 의해 지배되었다. 특히, 이온질화 전처리되지 않은 시편과 비교하여, 전처리된 시편은 Fe의 산화물쪽으로의 외부확산이 지연되어 단지 소량의 Fe만 산화물-박막계면 부근에서 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. A. Aubert, and R. Gillet, *Thin Solid Films*, **108**, 165 (1983).

2. S. J. Bull, and D. S. Rickerby, *Surf. Coat. Technol.*, **43/44**, 732 (1990).

3. B. Navinsek, P. Panjan, and A. Cvelbar, *Surf. Coat. Technol.*, **74/75**, 155 (1995).

4. A. Kawana, and H. Ichimura, *J. Mining & Mater. Proc. Inst. Jpn.*, **108**, 868 (1992).

5. T. Kacsich, K. P. Lieb, A. Schaper, and O. Schulte, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 10703 (1996).

6. W. D. Münz, and J. Göbel, *Surf. Eng.*, **3**, 47 (1987).

7. D. Y. Kwon, C. G. Lee, J. K. Lee, W. S. Baek, and S. R. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **34**, 1230 (1996).

8. B. Navinsek, and P. Panjan, *Surf. Coat. Technol.*, **59**, 244 (1993).

9. B. Navinsek, and P. Panjan, *Thin Solid Films*, **223**, 4 (1993).

10. H. Ichimura, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **45**, 1090 (1994).

11. H. Ichimura, and A. Kawana, *J. Mater. Res.*, **9**, 151 (1994).

12. S. Hofmann, *Thin Solid Films*, **193/194**, 648 (1990).

13. T. Kacsich, and K. P. Lieb, *Thin Solid Films*, **235**, 4 (1994).

14. H. Benien, J. Maushart, M. Meyer, and R. Suchentrunk, *Mater. Sci. Eng.*, **A139**, 126 (1991).

15. E. Huber, and S. Hofmann, *Surf. Coat. Technol.*, **68/69**, 64 (1994).

16. M. Venkatraman, and J. P. Neumann, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edit., vol. 2, ASM, Metals Park, OH, 1293 (1990).

17. H. J. Park, S. Y. Lee, S. C. Yang, S. Y. Lee, S. S. Kim, and J. G. Han, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **31**, 334 (1998).

18. A. M. Huntz, M. Aucouturier, and P. Lacombe, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **C256**, 554 (1967).

19. J. H. Woo, J. K. Lee, S. R. Lee, and D. B. Lee, *Oxid. Met.*, **53**, 529 (2000).

20. M. W. Brumm, and H. J. Grabke, *Corro. Sci.*, **33**, 1677 (1992).

21. P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, A. Zalar, and I. Milosev, *Thin Solid Films*, **281/282**, 298 (1996).

22. I. C. I. Okafor, and R. G. Reddy, *J. Met.*, **51** (6), 35 (1999).