

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C23C 10/08(45) 공고일자 1990년06월30일
(11) 공고번호 90-004599

(21) 출원번호	특1986-0010574	(65) 공개번호	특1987-0006229
(22) 출원일자	1986년12월11일	(43) 공개일자	1987년07월10일

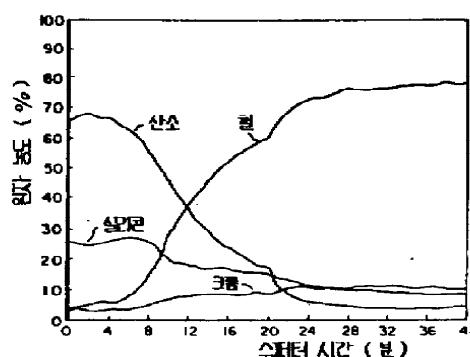
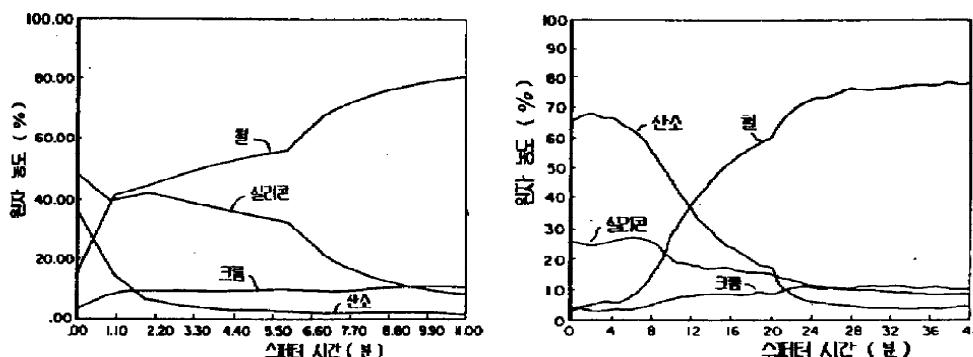
(30) 우선권주장	807,890 1985년12월11일 미국(US)
(71) 출원인	에어 프로덕츠 앤드 케미칼스 인코오퍼레이티드 미합중국, 펜실베이니아 18087, 트랙슬러타운, 루우트 #222 이.유진 인니스

(72) 발명자
 알러잔드로 레오플도 카브리라
 미합중국, 펜실베이니아 18051, 포젤즈빌리, 크리클우드 코우브 62
 존 프란시스 키르너
 미합중국, 펜실베이니아 18106, 알렌톤, 리자 레인 2393
 로버트 알빈 밀러
 미합중국, 펜실베이니아 18104, 알렌톤, 웨스트 시더 스트리트 1933
 로날드 피어란 토찌
 미합중국, 펜실베이니아 18069, 오러필드, 하더 레인 4131
 나영환

(74) 대리인

심사관 : 서병령 (책자공보 제1924호)(54) 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성 방법 및 금속보호방법**요약**

내용 없음.

대표도**명세서**

[발명의 명칭]

금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성 방법 및 금속보호방법

[도면의 간단한 설명]

제1a도는 수증기 분위기가 500°C의 실리콘 용착단계중에 최대 75ppm으로 유지되는 본 발명에 따라 처리된 시료의 시퍼터(sputter)시간에 대한 오거 전자 분광기(Auger Electron Spectroscopy)(AES)에 의해 결정된 임계 성분들의 퍼센트 원자농도(A.C.%)의 도식도.

제2a도는 500°C에서의 상기 실리콘 용착단계 동안 상기 수증기를 100ppm의 최대값으로 조절한 제1도의 유사도.

제2a도는 600°C에서의 상기 실리콘 용착단계 동안 상기 수증기를 150ppm으로 유지시킨 제1도의 유사도.

제2b도는 500°C에서 상기 실리콘 용착단계 동안 상기 수증기 함량을 200ppm으로 유지시킨 제2a도의

유사도.

제3도는 본 발명에 다른 실리콘 확산 피막 또는 실리콘 도금 피막중의 어느 하나를 얻을 수 있는 처리를 보여주는 SiH₄/H₂O대 온도의 도식도.

제4도는 제1a도와 제1b도에서의 동일한 합금시료를 사용하는 종래기술에 따른 시료에 대한 스퍼터링 시간 대, AES에 의해 정해진, 임계성분들의 퍼센트 조성의 도식도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 금속표면에 확산 피막을 형성하는 방법에 관한 것으로, 특히 실리콘 확산 피막의 형성 방법에 관한 것이다.

종래의 기술에 있어서, 고온의 반응분위기에 노출되어야 할 물체는 반응분위기 및/또는 고온에 노출되어야 할 금속제품의 표면위에 금속실리콘 또는 실리콘 산화물의 피막을 용착시킴에 의해 모재(base material)에 비해, 비교적 불활성이 될 수 있다고 알려져 있다. 실리콘 이산화물은 융점이 높고, 대부분의 일반적인 분위기 계(system)에 대해 불활성이 있고 그리고 촉매활성을 거의 갖지 않는다는 사실을 고려해 볼 때, 상기와 같은 피막을 형성하는 매우 바람직한 일이다. 실리콘 이산화물이 거의 촉매 활성을 갖지 않는다는 것을 고려해 볼 때 에틸렌을 제조하기 위하여 탄화수소를 증기 분해시키는 장치와 같은 것에 이용되는 2차 반응은 상기 관의 노출된 금속표면에 실리콘 산화물 피복을 입힘으로써 최소화된다.

실리콘-풍부 또는 실리카 피막을 제조하기 위하여, 금속에 실리콘 확산 표면을 형성하는 방법은 다수의 종래의 방법을 이용할 수 있는데 그 방법:

1. 용융금속욕 또는 염욕들:

2. 팩 고형물(solids)과 개스 사이의 반응에 의해 본래의 휘발성 실리콘 화합물을 발생시킴으로써 상기 금속으로 실리콘을 이동시키는 팩시멘트법(pack cementation):

3. 슬러리/소결, 그에 의해 실리콘-함유 분말의 슬러리가 실리콘 피복을 제조하도록 금속에 도포된 후, 건조 및 소결되는 슬러리/소결법으로 이러한 방법에 있어, 실리카 피복는 줄(sols) 또는 줄 겔(sol gel)과 같은 실리카 고형물의 용침과 고결에 의해 제조된다:

4. 개스상 또는 증기화된 실리콘 화합물에 의한 실리콘의 화학적 증기 용착법:

5. 개스상 실리콘과 산소원(source)에 의한 실리카의 화학적 증기 용착법:

6. 금속기질 위에 용융 분무화된 실리콘-함유 재료의 열 분사법:

7. 실리콘의 이온 주입법:

8. 실리콘 또는 실리콘 산화물의 물리적 증기 용착법:

실리콘의 화학적 증기 용착법은 다음과 같은 다수의 이유들 때문에 가장 바람직한 방법중의 하나이다.

즉, 상기 기질을 균질하게 피복할 수 있고 비교적 낮은 도포 온도가 비교적 낮으며 실리콘 확산층의 형성에 대해 선택할 수 있고 처리 후 부분들의 세척을 최소화할 수 있으며, 고-진공이 불필요하며, 상기 부분들을 연속처리할 수 있으며 사실, 표면 세척 및 후처리가 용이한 것등이다. 특히, 실란(SiH₄)은 그것이 단지 수소와 실리콘만을 함유하는 개스이므로 다른 다른 개스상 또는 개스화된 실리콘 화합물에 의한 처리 장치의 부식 등의 문제 또는 할로겐화물에 의한 상기 기질의 휘발 및 탄소 용착과 실리콘 이산화물의 형성과 같은 확산 피막의 형성을 방해하는 다른 반응들에 의해 야기되던 문제점들을 피할 수 있기 때문에 바람직한 실리콘 원(source)이다.

SiCl₄, Si₂Cl₆ 등과 같은 실리콘 할로겐화물 및 수소에 의해 피복되게 되는 물체의 표면에서의 반응을 포함하는 방법에 있어, 전체반응은 금속실리콘과 염화수소를 형성시킨다. 상기의 방법으로 1,000°C(1832°F) 이상의 온도에서 적용되는 실리콘은 상기 기질 금속으로 확산해 들어가 고용체와 금속간 화합물을 형성하는 경향이 있다. 상기 실리콘 사이의 조성 또는 기계적 성질에 있어 급격한 불연속이 없기 때문에 특히 바람직하다. 그러나, 할로겐에 기초를 둔 방법은 염화수소와 다른 할로겐 유도체의 반응성과 부식성등 다수의 결점을 갖고 있다. 예로, 상기 반응에서 형성될 수 있는 다른 염화철은 휘발성이고 그리고 재료의 손실 및/또는 상기 기질조성의 변경이 심각할 수 있다.

금속 실리콘을 용착시키는 다른 방법은 실란(SiH₄)의 열분해에 의해 실리콘 금속과 수소를 제조하는 것이다. 영국 특히 제1,530,337호와 영국 특히 출원 제2,107,360A호에는 보호피복을 금속 산화물 피복을 갖는 금속, 또는 흑연에 제공하는 방법이 기재되어 있다. 원자로의 임계 표면은 건조한, 비-산화 조건하에서 477°F(250°C)이상의 온도에서 실리콘으로 피복한 후 상기 피막을 상기와 유사한 실리콘이 상기 기질보다 더 빨리 산화하는 조건하에서 산화시켜줌에 의해 산화로부터 보호된다. 예로, 상기 특허권 소유자는 상기 1,530,337호의 특허에서 9% 크롬강은 먼저 2% 수소를 함유하는 아르곤내에서 유출액내의 수증기 농도가 50ppm이하로 될 때까지 약 842°F(450°C)로 가열시킨 후 이어 관형태의 크롬강이 909와 980°F(480°C 내지 527°C)사이의 온도에서 24시간 동안 처리되는 개스류에 실란을 첨가시켜줌에 의해 건조된다고 지적했다. 수증기 100ppm을 함유하는 혼합물로 6일 동안 처리되었을 시, 상기 관의 단위 면적당 무게증가 처리안된 관이 4,000시간에 달하는 시간 동안 1035°F(556°C)에서 이산화탄소에 노출되었을 때 상기 처리안된 관의 단위 면적당 무게 증가율의 2%이하의 증가율을 나타냈다. 이것들은 전술한 실리콘 할로겐화물을 사용하여 준비한 확산 피막과는 대조적으로 적층피복들이다. 예로, 특히 출원 제2,107,360A호에 있어서, 그의 출원인은 기질의 화합물에 의해 Si의 내부-확산을 제한시킨 것에 대한 중요성을 지적했다.

이러한 적층피막은 그들의 준비를 위해 장시간의 용착시간을 요구한다. SiH_4 를 사용하여 Si 확산 피복을 형성하는 것이 가능하나 이것은 더높은 온도를 요구한다. 프랑스 기술자들은 높은 온도의 정적 조건하에서 실란을 이용하여 확산 피막(고용체와 금속 규소화물)을 제조했다[에이.아바, 에이.갈릴리, 및 엠.카일렛, 재료화학, 볼륨 5, 147-164(1980) ; 에치.폰즈, 에이.갈릴리, 및 엠.카일렛, 재료화학 및 물리, 볼륨 8, 153(1983)]. 철과 니켈에 대해, 상기와 같은 온도들은 1100°C (2012°F)만큼 높는다. 다른 기술자들은 고진공 조건하에서 시퍼터(sputter)-세척되는 금속표면을 사용하는 니켈 위에 실란을 사용하여 금속 규소화물을 제조했다. 엠.에치.두보이스와 알.지.누조, J.Vac. 사이언스 앤드 테크놀로지스, A2(2), 441-445(1984).

본 발명은 $1,000^\circ\text{C}$ (1832°F)이하, 바람직하게는 400°C 내지 $1,000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 금속표면과 실란 및/ 또는 실란-수소 혼합물의 반응에 의해 금속표면에 실리콘 확산 피막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 상기 방법은 상기 기질에 어떤 장벽적인 산화물 피막을 없도록 해주기 위해 개스 내에 존재하는 산소 원자들의 양에 따라 조절되는 환원분위기, 바람직하게는 수소분위기 하에서의 예비처리 단계를 포함한다.

순수한 수소가 수증기에 의해 오염되었을 경우에 있어, 상기 수소의 이슬점을 조절함에 의해 조절할 수 있다. 상기 예비처리 후, 상기 실란, 바람직하게는 수소내에서 희석된 실란에 노출시켜줌에 의해 원하는 실리콘 확산 피막을 제공해준다. 세번째의 임의의 단계는 상기 처리된 제품의 노출된 표면위에 실리콘 산화물의 피복층 또는 피막을 제공해주기 위해 상기 확산된 실리콘의 산화를 포함한다. 상기 방법은 확산 피막을 얻고 그리고 상기와 같은 낮은 온도에서 고용착 속도를 달성하기 위해 낮은 온도를 사용한다는 점이 종래의 기술과 다르다.

본 발명은 금속표면에 조절된 실리콘 확산 피막을 제공하기 위하여 $1,200^\circ\text{C}$ (2192°F)이하의 온도에서 실란 단독 또는 수소 및/또는 수소와 불활성 개스로 희석된 실란의 반응에 의해 금속표면에 실리콘을 확산시켜 실리콘 확산 피막을 형성하는 방법이다. 본 발명은 전체 피막의 중요한 부분으로서 금속 규소화물 및/또는 금속-실리콘 고용체를 함유하는 확산 피막에 의해 금속표면을 보호하는 방법을 제공한다. 적층피복과 다른 확산피복은 표면이 깨끗한 처리조건, 다시 말해 처리될 금속으로의 실리콘의 이동 또는 습성에 의한 표면으로의 금속성분들의 이동을 방지하기 위해 확산 움직이벽으로서 작용하거나 또는 실란(SiH_4)분해의 표면 촉매반응을 방지하기 위해 소극적인 막으로서 작용할 수 있는 표면막이 없는 처리조건에 의해 달성된다. 본 발명에 따르면 깨끗한 표면은 예비처리동안 분위기가 산소의 반응하는 상기 합금의 모든 성분으로 환원되게끔 조건들을 유지시켜줌에 의해 달성될 수 있다.

본 발명은 임의의 세번째 단계와 함께 두가지 주요한 단계들을 포함한다. 본 발명의 제1단계는 예비처리단계이며 처리되는 금속제품은 장벽피막으로써 작용하는 산화물 피막의 형성을 감소 또는 방지함으로써 제어되는 분위기로 고온(바람직하게는 400 내지 1200°C)에 노출된다. 여러가지 환원분위기를 사용할 수 있기는 하나, 바람직한 분위기는 불순물로서 1ppm 이상 정도의 수증기를 함유하는 수소이다.

상기의 경우에 있어, 상기 수소의 수증기 함량(이슬점)은 제어인자이다. 예를들면, 저합금강의 처리에 있어서, 수증기 대 수소의 몰비는 5×10^{-4} 이하로 유지된다.

제2단계는 상기 예비처리된 제품을 환원조건하에서 바람직하게는 수소 운반 개스 또는 수소-불활성 개스 혼합물내에 있는 실란에 노출시켜 주는 것을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 실란은 1ppm 으로부터 100체적\% 까지의 양으로 존재하고, 잔류부는 수소이다. 그러나, 실란이 500ppm 내지 약 5체적\% 의 양으로 존재하고, 잔류부가 수소일 경우 매우 효과적이라는 사실을 발견했다. 이러한 조건하에서, 상기 분위기의 물 산소함량이 상기 처리 단계동안 엄밀하게 조절된다면, 효과적인 확산 피막이 형성될 수 있음이 발견되었다. 상기 분위기의 물 산소 함량을 고려함에 있어 모든 산소원(예로, 수증기, 개스상 산소, 이산화탄소 또는 다른 산호 공급체)을 고려해야 한다. 예로, 본 발명에 따른 500°C 에서, 저합금 강의 경우, 실란 대 산소의 몰비(이에 의해 산소의 그램 원자수를 의미함)($\text{SiH}_4/0$)는 5보다 더 커야 하고 그리고 산소대 수소(O/H_2)의 몰비는 1×10^{-4} 보다 적어야 한다.

임의의 세번째 단계 즉 후-처리 단계는 위에서 설명한 두 단계에 따라 처리된 상기 제품을 실리콘의 산화가 상기 실리콘 확산 피막위에 실리콘 이산화물 피막, 막 또는 층을 제조하게끔, 산소 대 수소의 몰비가 조절되는 수증기-수소, 수소-질소-수증기 또는 수소-일산화질소 분위기의 사용에 의해 상기 기질의 산화에 비해 실리콘의 산소가 유리하도록 산화가능한 분위기에 노출시켜 주는 것을 포함한다.

본 발명에 따르면, 상기 방법은 철합금, 비철합금 및 순수 금속과 같이 실리콘의 확산에 순응할 수 있는 모든 기질에 적용될 수 있다. 본 발명에 따른 다수의 시험을 실시하였는데, 이를 다음의 실시예들에서 설명하겠다.

[실시예 1]

$0.3 \times 0.4 \times 0.004'$ 의 적당한 체적을 갖는 순철 시료를 용착표면 분석계의 조정기(manipulator)위에 올려 놓았다. 상기 시료들은 두개의 텅스텐 와이어에 점-용접되었으며 높은 교류전류 공급원에 의해 가열되었다. 상기 시료의 온도는 상기 시료의 한면에 점-용접되는 크로멜-알루멜 열전대(Chromel-alumel thermocouple)에 의해 탐지된다.

상기 시료들은 이슬점= -60°C ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 1 \times 10^{-5}$), 유속= 1100 표준 입방 센티미터(scc)/분인 순수한 H_2 내에서 예비처리되고 그리고 800°C 에서 60분간 가열되었다. 상기 SiH_4/H_2 처리는 상기 H_2 흐름을 종단시키지 않고 실시했다. 미리 혼합한 SiH_4/H_2 를 H_2 내에서 0.1% SiH_4 의 혼합물(체적으로)을 얻을 때까지

상기 H_2 흐름에 첨가시켰다. 상기 시료를 그 후 500~700°C 사이의 온도에서 4~15분 사이의 시간동안 전체 유속=1320scc/분으로 가열시켰다.

상기 처리를 마친 후 상기 시료를 오거 전자분광기(AES)에 의해 분석하고 그리고 표면 성분조성을 아래의 표 1에 기재하였다. 모든 시료들은 시료들이 표면 분석에 앞서 산소 오염물질에 노출되었을 때 형성되었을 약 70Å의 얇은 SiO_2 피막으로 덮여진다. 상기 시료들은 상기 기술의 관통 깊이가 약 3μm이기 때문에 더 깊은 층의 성분적 부피 조성을 결정하기 위하여 형광 X선(XRF)으로 검사했다. 정규화를 위해 각각의 X선 단면을 이용하여 XRF 강도로부터 성분의 농도들을 계산했고, 그리고 그들을 또한 도표 1에 기재하였다. 상기 시료들은 또한 상(phase)의 존재유무를 결정하기 위한 X선 회절(XRD)에 의해 특징 지워지고 그리고 상기 실리콘 확산 표면은 두개의 상, $FeSi$ 와 Fe_3Si 로 구성된다. 600°C에서의 주요한 상은 Fe_3Si 이나 반면 700°C에서의 주요한 상은 $FeSi$ 이다. 상기 분석값을 표 1에 요약해 놓았다.

실시예 1에 따르면, 상기 시험들은 본 발명에 따라 순철 기질위에 철 규소화물 확산 피막이 형성됨을 나타낸다.

[표 1]

실리콘 확산 Fe 시료

SiH_4/H_2 내에서 처리	온도(°C)	시간(분)	체적조성(3μm)		표면조성(10Å)		존재상(相)*		
			Si%	Fe%	Si%	Fe%	α -Fe	Fe_3Si	$FeSi$
1	—	—	0.1	99.9	100	S	—	—	—
2	500	4	0.2	99.8	10.6	89.4	S	W	—
3	500	8	0.5	99.5	16.6	78.0	S	W	W
4	500	15	0.3	99.7	10.1	80.9	S	W	W
5	600	4	27.0	73.0	42.1	48.7	W	S	M
6	600	8	28.9	71.1	34.4	54.3	—	S	M
7	600	15	22.6	77.4	45.1	47.2	W	S	S
8	700	4	28.1	71.9	50.8	40.6	W	M	S
9	700	8	30.0	70.0	68.4	22.2	W	M	S
10	700	15	39.9	60.1	91.0	0.0	W	M	S

*S 강한 회결 강도

M 적당한 강도

W 약한 강도

[실시예 2]

$0.3 \times 0.4 \times 0.002'$ 의 적당한 크기를 갖는 AISI형 302스테인레스강의 시료들을 실시예 1에서처럼, 준비하고, 올려놓고, 그리고 처리했다. 상기 재료의 원자 흡수 분광기(AAS)에 의한 전형적인 분석은 공칭조성 7% Ni, 18% Cr 및 73% Fe를 나타내었다.

상기 시료들은 전체 유속=1,320scc/분인 0.1% SiH_4/H_2 의 분위기(체적에 의함)내에서 700°C로 15분간 가열시켰다. 상기 처리를 마친 후, 상기 표면을 상기 시스템으로부터 상기 시료를 제거함으로써 분위기의 오염물질은 최소시킴이 없이 오거 전자 분광기(AES)에 의해 분석했다. 상기 표면 조성은 처리 후 및 상기 피막의 깊이를 조사하는 순한 아르곤 이온(Ar^+)스퍼터링 후, 표 2에 기재되었다. 상기 표면은 SiH_4/H_2 처리 후 니켈(Ni)로 풍부해지고 그리고 X선 광전자 분광기(XPS)에 의해 결정되는 바와같이 상기 니켈은 Ni규화물의 형태로 존재한다.

앞의 시험들은 본 발명의 방법에 의해 AISI형 302스테인레스강위에 니켈 규소화물 확산 피막을 형성하는 것을 나타낸다.

[표 2]

실리콘 확산 303SS의 분석

원소	AES 원자%		검지된 원소	XPS분석		
	SiH_4/H_2 처리후	Ar^+ 스퍼터링후=160Å		결합에너지(eV)	참고화합물	결합에너지(eV)
			Si*	103.6	SiO_2	103.4
Si	31.5	34.4	Si	99.7	Ni_2Si	100.0
C	14.7	—	Fe	706.8	Fe*	706.8
O	30.7	2.3	Cr	574.1	Cr*	574.1
Cr	—	12.9	Ni	853.1	Ni_2Si	853.1
Fe	10.7	42.5	O	532.7	SiO_2	533.09
Ni	12.5	7.9	C	284.8	오염	284.6

*Si에 해당하는 두개의 피크가 존재: 그럼에도 불구하고, SiO_2 로 간주되는 피크는 약하며 그것이 전류 신호로부터 온 것임을 표시한다. 상기 C와 O의 신호 또한 매우 약하다.

[실시예 3]

1' × 2' × 0.004' AISI형 310스테인레스강 박판을 석영 와이어를 사용하여 관로(tube furnace)내에 위치되는 석영관 내부의 미량 천칭에 매달았다. 상기 시료들은 800°C에서 30분간 흐르는 건조한 H₂ (D.P.<-60 ; H₂O/H₂<1×10⁻⁵)내에서 처리하고, 그후 500°C로 냉각시키고 그리고 흐르는 건조한 0.1 체적% SiH₄/H₂ (D.P. < -60C; H₂O/H₂<1×10⁻⁵)내에서 0.5mg Si를 침적시키기에 충분한 시간동안(100분) 처리했다. 표면분석을 실시했더니 톱 90A는 주로 SiO₂ 와 Ni규소화물로 구성되었다. 상기 산화물은 운송시 상기 시료를 공기에 노출시킴으로써 형성되었다. 상기 산화물 막의 제거후 XPS 분석을 표 3에 기재하였다. Ni 규소화물은 실시예 2에서 발견된 바와같이 상기 시료의 표면위에 나타나 있다. Ar 이온 스퍼터링을 사용하는 AES에 의한 깊이 방향의 단면은 상기 표면층이 1) Ni 규소화물의 600 Å, 2) 점차로 Ni/Fe비가 감소되는 혼합된 Ni/Fe규소화물의 3000°F 및 3) 상기 벌크합금내에서 농도에 비교해 Cr이 풍부하고 그리고 Fe와 Ni이 고갈된 약 3000Å의 구역을 포함함을 보여주었다.

[표 3]

XPS 결과값

원소	농도상대원자%	결합에너지(eV)	참조결합에너지	참조 화합물
1 Si(2p)	48.5	99.4	100.0	Si, Ni ₂ Si
2 Fe(2p)	7.3	706.8	706.8	Fe
3 Ni(2p)	44.1	853.2	853.1	Ni ₂ Si

요약하면, 실시예 2와 3의 결과는 500°C 내지 700°C의 오스테나이트 스테인레스 강에 있어 Ni과 Fe가 표면으로 확산하여 금속 규소화물 층을 형성하는데, 이때, Ni 확산은 Fe보다 약간 더 빨리 일어나므로 그 결과 상기와 같은 원소들은 고갈되나 Cr은 풍부한 구역을 뒤에 남김을 보여준다.

[실시예 4]

메탈샘플즈 컴파니로부터 합금 Al82F9(9%Cr / 1%Mo/Fe)의 1' × 1/4' × 1/16' 쿠폰의 시료를 아세톤 음파 울(sonic bath)내에서 세척시켰다. 상기 시료들을 그 후 관로로 가열되는 수정관내의 Cahn 2000미량 천칭내에서 처리했다. 개스는 상기관으로 올라와 측관(sidearm)에서 배출되었다. 다음의 공정을 상기 처리를 위해 사용하였다.

- 1) 시료를 800°C에서 30분간 흐르는 H₂(D.P.<-60°C, H₂O/H₂<1×10⁻⁵)
- 2) 온도를 처리온도로 낮추고 그리고 바람직한 이슬점률 갖는 H₂흐름으로 전환시킴.
- 3) H₂/SiH₄의 전제흐름=1200cc/분이 되도록 0.5% SiH₄/H₂ 혼합물(제작으로)를 받아들임(600°C에서는 15분, 500°C에서는 2.5시간 동안).
- 4) SiH₄를 잠그고, 급히 H₂내에서 냉각시킴.
- 5) AES의 의한 깊이방향의 구조 측정에 의해 확산 대 적층피막을 측정.

표 4는 500°C로 위에서 설명한 바와같이 처리한 상기 시료들의 결과를 요약해 놓은 것이다. 75ppm(SiH₄/H₂O=6.7)과 그 이하의 H₂O양은 본 발명에 따른 확산 피막의 결과이고, 반면 100ppm(SiH₄/H₂O=5)와 그 이상의 H₂O양은 적층 피복의 결과이다. 제1a도와 제1(b)도는 75ppm H₂O에 있는 확산 피막과 100ppm에 있는 상기 적층피복에 대한 AES 깊이방향구조를 비교한 것이다. 제1도 내의 상기 시료의 표면은 15Å/분의 속도로 6분동안 그리고 그 후 150Å/분의 속도로 5분간 스퍼터링되었다. 제1(b)도의 시료 표면은 10Å/분의 속도로 20분간 스퍼터링되고 그리고 그 후 130Å/분의 속도로 28분간 스퍼터링되었다.

[표 4]

실험번호	H ₂ O(ppm)	SiH ₄ (ppm)	SiH ₄ /H ₂ O	온도(°C)	피복형태
1	100	500	5.0	500	적층
2	75	500	6.7	500	확산
3	50	500	10.0	500	확산
4	20	500	25.0	500	확산
5	10	500	50.0	500	확산
6	<10	500	50.0	500	확산

도표 5는 600°C에서 위에서 설명한 바와같이 처리한 시료들의 결과를 요약해 놓은 것이다.

[표 5]

실시번호	H ₂ O(ppm)	SiH ₄ (ppm)	SiH ₄ /H ₂ O	온도(°C)	피복형태	중량증가	Fe/SiAES
1	200	500	2.5	600	적층	<0.2	>19
2	150	500	3.3	600	화산	0.03	1.88
3	100	500	5.0	600	화산	0.05	1.24
4	50	500	10.0	600	화산	0.15	1.24
5	20	500	25.0	600	화산	0.20	0.81
6	< 10	500	>50	600	화산	0.43	0.46

상기 H₂O양을 증가시키면 산소함량이 중요하지 않은 상기 깊이 방향구조내의 점에서 중량 상승량(무게증가, 밀리그램/평방 센티미터)과 AES에의 결정된 Fe/Si비에 의해 명확해지는 바와같이 실리콘 확산 범위가 감소된다. 150과 그 이하의 H₂O수준은 본 발명에 따른 확산 피복의 결과 값이다. 그리고 200ppm과 그 이상의 H₂O수준은 적층피복의 결과 값이다. 이것은 제2a도와 제2b도에 도시된 AES 깊이 방향구조에 의해 입증된다. 제2a도의 상기 시료표면은 15 Å/분의 속도로 14분동안 그리고 그 후 150 Å/분의 속도로 내부에 스파터링된다. 제2(b)도의 시료표면은 10 Å/분의 속도로 30분간 스파터링된다.

500°C와 600°C에서의 결과는 제3도의 도식도에 표시되어 있는데 이 도식도는 본 발명에 따른 확산 피복 또는 적층 피복에 영향을 미치는 처리온도와 분위기중의 실란에 수증기비의 관계를 나타낸다.

영국 특히 제2,107,360A호에 기재된 종래의 기술에 따라 처리된 시료에 의한 처리결과를 얻기 위해 실시예 5를 실행한다.

[실시예 5]

Metal Samples Co. 제품인 1' × 1/4' × 1/16' 크기의 합금 AI 82F9시료를 미량 천칭으로부터 석영선을 이용하여 관상노(tube furnace)내의 석영관의 내부에 매달았다. 상기 시료를 C, S 및 O 오염물질을 제거하기 위하여 흐르는 건조한 H₂ (D.P.<-600°C ; H₂O/H<1 × 10⁻⁵)내에서 800°C로 30분간 처리하고, 그 후 500°C로 냉각시켰다. 상기 시료를 종래의 기술에 따라 500°C로 냉각시켰다. 상기 시료를 종래의 기술에 따라 500°C로 2% H₂ /He내에서 100이하(90ppm ; H₂O/H=4.5 × 10⁻³)의 수증기 함량으로 24시간 동안 처리했다. 상기 시료를 그후 500ppm SiH₄/2% H/(H₂+Ar) 상기 시료를 그 후 500°C로 24시간 동안 500ppm SiH₄ /2% H₂/(H₂/Ar)내에서 100ppm(90ppm ; H₂O/H=4.5 × 10⁻³)이하의 수증기 함량으로 처리했다. 상기 시료는 90ppm H₂O/2% H₂/(He+Ar)흐름내에서 금냉시켰다.

제4도에 도시된 AES 깊이방향구조는 상기 표면이 약 0.13마이크론 두께의 실리콘 산화물을 함유하는 적층 피막으로 덮여진 것을 도시한 것이다. 상기 시료 표면은 22분동안 140 Å/분의 속도에서 스파터링되었다. 상기 결과로부터 상기 기질금속의 표면속으로 실리콘이 확산해 들어간 증거를 발견할 수 없다.

Si-함유의 적층피막 아래에 산화물 구역이 있다. 상기 산화물은 약 500 Å의 두께로서 2%H₂ /He내에서 90ppm H₂O로 예비처리할 동안 형성되었을 것으로 추측된다. 상기 산화물은 벌크(bulk)내의 Cr농도에 비교해 Cr이 풍부하다. 상기의 Cr-풍부 산화물은 상기 벌크내로의 Si의 확산을 방지할 수 있다.

실시예 5와 실시예 4의 비교는 SiH₄에 의해 금속 및 그 합금을 처리하게 있어 본 발명의 방법과 종래 기술의 방법 사이의 차이를 명확히 입증한다.

본원 분위기하에서의 본 발명에 따른 처리는 Si확산 피복을 가져온다. 종래의 기술에 따른 처리는 실리콘 산화물이 Si-함유 적층피복을 가져온다. 침적을 또한 본 발명에 의해 현저히 증가된다. 실시예 4에 있어 1.7마이크론(μm)실리콘 피막을 2.5시간에 얻었으나(예로 련 6) 그 반면 실시예 5에서는 0.13μm피막을 24시간내에 얻었다.

따라서, 실시예 4와 5를 함께 고려해 보면, 그 결과로써 가장 최근에 종래기술에 대한 본 발명의 개량점을 입증할 수 있다. 상기 두 방법은, 그들이 동일한 개스의 혼합물에 의한 유사한 처리를 포함하기는 하나, 전적으로 다르고 기대치 않았던 결과를 나타낸다. 상기 종래기술의 실시예 5에서 설명한 방법의 특성은 상당히 산화된 표면층 그리고 상기 표면층과 상기 기질 사이에 급격한 불연속을 가져온다. 이것은 적층 피막으로 알려진 것이 된다. 실시예 4에 도시된 바와같은 본 발명에 따른 방법은 한편, 고실리콘 표면으로부터 기질금속으로 점차로 내려갈수록 표면의 산화물 피막으로부터 실리콘과 철 둘다를 함유하는 넓은 확산 실리콘 층까지 연속해서 변하는 피막을 제공한다. 본 발명의 방법에 의해 제조되는 피막은 확산 피막이다. 이러한 형의 피막은 종래의 피막보다 열 또는 기계적 충격에 더 강하다. 그것은 또한 상기 기질 내료내에 실리콘 저장소를 제공해 줌에 의해 자체 치유된다. 본 발명에 따른 방법의 또 다른 장점은 상기 피막을 형성하는데 있어서의 비교적 빠른 속도에 있다. 본 발명에 따른 피막에 있어 단지 몇시간이 요구되는데 반해 종래 기술의 방법에 따르면 동일한 두께의 피막을 얻는데 몇일이 걸린다.

실시예 6은 모의의 에탄 균열 환경에 노출되었을 시 코오크 형성을 금지하는데 있어서 선택적으로 산화된 니켈 규소화물 확산 피막을 갖는 타입 310스테인레스강의 유용성을 보여준다.

[실시예 6]

0.3×0.4×0.004'의 적당한 체적을 갖는 AISI형 310스테인레스강의 시료를 실시예 1에서와 같이 준

비하여, 올려놓고 그리고 처리하였다.

상기 시료를 0.1%SiH₄ (체적으로) 갖는 H₂ 혼합물내에서 700°C로 15분 동안 전체 유속=1320scc/분으로 가열시켰다.

상기 시료를 그후 상기 표면 분석계로부터 제거한 다음 석영 와이어를 사용하여 관로 내에 위치되는 석영관 내부의 미량 천칭에 매달았다. 상기 시료를 그후 상기 표면의 환원을 위해 1040°C의 건조한 H₂내에서 처리하였다. 그후 SiO₂ 표면막을 형성하도록 P_{H2O}/P_{H2}=2.1×10⁻⁴의 H₂/N₂/H₂O내에서 처리하였다.

상기 시료를 850°C로 냉각시키고 모의의 에탄 균열 환경(에탄 ; 120scc/분, 질소 : 50scc/분 ; 에탄 H₂O 몰비=4)에 1시간 동안 노출시켰다. 30분동안 상기 에탄 흐름을 멈춰줌에 의해 디 코킹(decocking)을 달성했다. 비교예들의 첫번째 사이클에 있어 0.2~2.6μg/초의 무게증가에 비교해 두개의 코킹 사이클 동안에는 눈에 뛸만한 무게증가가 관찰되지 않았다(<0.05μg/초).

실시예 7는 본 발명의 방법을 사용하여 순수한 금속(예로 철) 위에 실리콘 확산 피막을 효과적으로 제조할 수 있음을 보여준다.

[실시예 7]

알파로부터 순수한 Fe(99.99%순도)의 1'×0.5'×0.002' 포일의 시료를 아세톤 음파 욕에서 세척하고 그리고 미량 천칭에 매달았다. 시료를 그후 다음 방식으로 처리했다.

1) 시료를 800°C에서 1시간 동안 흐르는 건조한 H₂ 내에서 처리(D.P.=−54.7°C).

2) 500°C로 온도를 낮추고 그리고 상기 H₂ 흐름내에서 바람직한 이슬점을 선택.

3) H₂내에 800ppm의 최종 혼합물을 일으켰던 유속의 0.5% SiH₄/H₂를 받아들임.

4) SiH₄/H₂ 혼합물을 잠금 건조한 H₂로,

5) 확산 피복 대 적층 피복을 정하기 위하여 AES 깊이방향구조를 사용하여 표면 조성을 분석.

AES 깊이방향구조를 사용하여, H₂ 내에 800ppm SiH₄ 와 25ppm H₂O (SiH₄/H₂ 0=32)의 혼합물로서 500°C로 실리콘 확산된 Fe시료내에서 확산 피막을 관찰한다.

실시예 8에서 설명될 결과는 여러가지 금속부품의 고온 산화방지를 위해 실리콘 확산 피막을 제조할 수 있음을 입증한다.

[실시예 8]

텔레디니 로드네이 금속(Teledyne Rodney Metals)으로부터 얻은 1.0×0.5×0.002' 탄소강 1010(99.2%)의 시료를 석용와이어를 사용하여 관로내에 위치되는 석영관 내부의 미량 천칭에 매달았다. 상기 시료를 그후 0.12% SiH₄를 갖는 H₂ 혼합물(체적으로)내에서 2mg의 무게를 얻을 때까지 처리하고 그리고 그 후 흐르는 내에서 급냉시켰다. 상기의 처리로 약 3μm의 Fe₃Si 확산 피막이 형성되었다.

상기의 실리콘 확산 단계 후, 상기의 시료를 흐르는 He하에 유지시키고 그리고 800°C로 가열시켰다. 상기 개스 흐름은 그 후 순수한 O₂로 전환되었고 그리고 산화에 따른 무게증가를 1시간동안 측정했다. 상기 시료는 0.23μg×cm⁻²×분⁻¹의 선형 산화율을 나타내었고 그리고 상기 표면막의 접착은 우수했다. 탄소강 1010의 처리되지 않은 시료는 동일한 조건하에서 2.7×10⁴μg×cm⁻²×분⁻¹의 산화율을 나타내었다. 따라서, 상기 실리콘 확산된 시료의 산화율은 1.2×10⁵배 감소되었다.

앞의 실시예로부터, 금속 또는 다른 기질에 실리콘 확산을 제공하기 위하여 본 발명에 따른 방법을 사용할 수 있음이 명백하다. 본 발명은 상기 기질의 표면에 실리콘을 용착하는 것을 방해하고 그리고 상기 표면속으로 실리콘을 확산하는 것을 방해할 수 있는 상기 기질 표면위의 산화물 막 또는 탄소 불순물과 같은 확산장벽을 제거하도록 예비처리를 사용할 것을 가르친다는 사실에 의해 종래의 기술과 구별된다. 앞에서 충분히 설명한 바와같이, 상기 방법은 상기 예비 처리 단계 동안 상기 환원분위기의 수증기 함량 그리고 상기 분위기의 수증기함량 그리고 상기 처리단계 동안 실란 대 수증기의 비를 엄밀히 조절함에 의해 달성된다.

그러므로 본 발명에 따르면 여러가지 사용조건 하의 침입에 저항할 수 있는 실리콘 이산화물 피막을 제공하도록 계속해서 산화될 수 있는 실리콘 확산 피막을 많은 기질에 제공해 줄 수 있다.

본 발명은 전술한 실시예에 국한되지 않고 본 발명의 취지와 범주를 벗어나지 않고도 다양하게 변경 및 개조가 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

금속표면에 실리콘 확산 피막을 형성하는 방법에 있어서, (a) 상기 금속의 노출된 표면에 장벽적 피막이 형성되는 것을 감소 또는 방지해주도록 상기 금속의 원소성분으로 환원시키는 조절된 분위기하에서 그리고 1200°C이하의 온도 조건하에서 상기 금속을 가열시킴에 의해 상기 금속을 예비처리하는 단계와 ; (b) 상기 금속제품을 1000°C이하의 온도로 유지시킬 수 있는 조건하에서 그리고 적어도 제

적비로 1ppm의 실란과, 잔류부는 수소 또는 수소와 불활성 개스 혼합물로 구성되고, 상기 금속제품의 표면속으로 실란이 확산해 들어가도록 실란 대 산소의 몰비가 5이상이 되고 산소 대 산소의 몰비가 1×10^{-4} 이하 함유하는 조절된 분위기하에서 상기 금속을 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 처리단계에 이어서 상기 금속은 산화 처리되고 그에 의해 최소한 상기 확산 실리콘 층의 일부가 실리콘 산화물의 보호피막을 형성하도록 우선적으로 산화되는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 산화처리는 수증기와 수소 ; 수소, 질소 및 수증기 ; 그리고 수소와 아질산화물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 한 분위기를 사용하여 실시되는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 산화처리는 상기 처리온도에서 상기 금속의 성분으로 환원시키는 분위기하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 예비처리 단계는 산소 대 수소의 몰비가 1×10^{-4} 보다 적은 수소 그리고 수소와 불활성 개스로 구성되는 그룹으로부터 선택되어진 분위기하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 처리단계는 1ppm 내지 5체적 퍼센트의 실란, 잔류부는 수소 또는 수소 불활성 개스 혼합물로 구성되는 분위기하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 처리단계는 500ppm 내지 5체적 퍼센트의 실린과 잔류부는 수소를 포함하는 분위기하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 예비처리 단계에서 수증기 함량이 조절되는 수소 및 상기 처리단계에서 실란으로 회석되고 수증기로 조절되는 수소로 이루어지는 분위기하에서 단일로내에서 단계적으로 실시되는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 금속은 상기 예비처리와 처리단계 둘 모두에서 500°C 내지 1000°C 사이의 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 예비처리와 상기 처리분위기는 -60°C 또는 그 이하의 이슬점을 갖는 수소를 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 금속은 철 금속인 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 금속은 고온산화 환경내에서 사용되는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 금속은 철 금속인 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 14

제2항에 있어서, 상기 금속은 고온산화 환경내에서 사용되는 것을 특징으로 하는 금속표면에의 실리콘 확산 피막의 형성방법.

청구항 15

금속의 노출된 표면에 실리콘 확산 피막을 형성함으로써 상기 금속을 보호하는 방법에 있어서, (a) 400°C 내지 1200°C의 온도로 유지되는 노내에서 상기 금속 노출된 표면에 장벽적 피막이 형성되는 것을 감소 또는 방지해 주도록 상기 금속의 원소 성분으로 환원시키는 노 분위기하에서 가열함에 의

해 상기 금속을 예비처리하는 단계 ; (b) 400°C 내지 1200°C의 온도에서 유지되는 노내에서 적어도 체적비로 500ppm의 실란과 잔류부는 수소 또는 수소와 불활성 개스 혼합물로 구성되고 상기 금속의 표면속으로 실리콘이 확산해 들어가도록 실란 대 산소를 50이상의 몰비와 1×10^{-4} 이하의 산호 대 수소의 몰비를 함유하는 조절된 분위기 하에서 상기 금속을 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막의 형성에 의한 금속보호방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 실란 하에서의 상기 처리후에 상기 제품은 상기 확산된 실리콘층의 적어도 일부가 실리콘 산화물의 보호피막을 형성하도록 우선적으로 산화되게끔 산화처리되는 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막의 형성에 의한 금속보호방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 산화처리는 수증기와 수소 ; 수소, 질소 및 수증기 ; 그리고 수소의 아질소 산화물로 구성되는 그룹으로부터 선택되어진 분위기를 사용하여 실시되는 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막의 형성에 의한 금속보호방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 산화처리는 처리온도에서 상기 금속의 성분으로 환원시키는 분위기하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막의 형성에 의한 금속보호방법.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 예비처리 단계는 산소 대 수소의 몰비가 1×10^{-4} 이하인 수소의 분위기하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막의 형성에 의한 금속보호방법.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 처리단계는 1ppm 내지 5체적 퍼센트의 실란과 잔류부는 수소 또는 수소불활성 개스 혼합물로 구성되는 분위기에서 실시되는 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막의 형성에 의한 금속보호방법.

청구항 21

제15항에 있어서, 상기 처리단계는 500ppm 내지 5체적 퍼센트의 실란과 잔류부는 수소를 함유하는 분위기하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막의 형성에 의한 금속보호방법.

청구항 22

제15항에 있어서, 상기 예비처리 단계에서 수증기 함량이 조절되는 수소 및 상기 처리단계에서 실란으로 희석되고 수증기로 조절되는 수소로 이루어지는 분위기하에서 단일로내에서 단계적으로 실시되는 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막의 형성에 의한 금속보호방법.

청구항 23

제15항에 있어서, 상기 로는 상기 예비처리와 처리단계 둘 모두에서 500°C 내지 1000°C사이의 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막의 형성에 의한 금속보호방법.

청구항 24

제15항에 있어서, 상기 예비처리와 상기 처리 분위기는 -60°C 또는 그 이하의 이슬점을 갖는 수소를 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막의 형성에 의한 금속보호방법.

청구항 25

제15항에 있어서, 상기 금속은 철 금속인 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막의 형성에 의한 금속보호방법.

청구항 26

제16항에 있어서, 상기 금속은 철 금속인 것을 특징으로 하는 실리콘 확산 피막에 의한 금속보호방법.

청구항 27

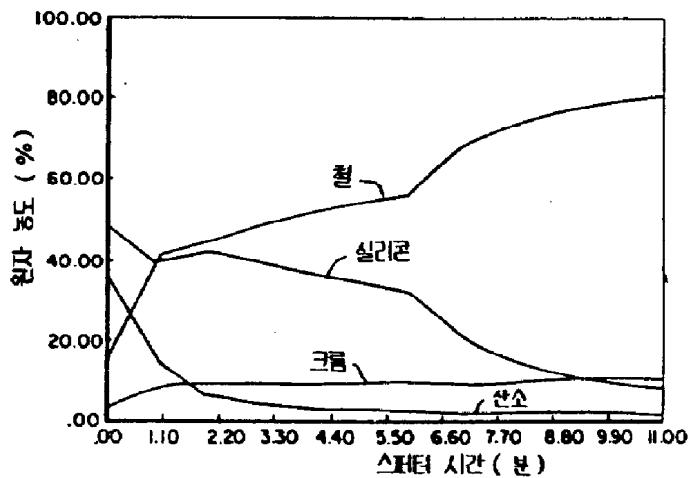
제15항에 있어서, 상기 실리콘 확산 피막은 1ppm 내지 5체적 퍼센트의 실란과 1ppm 내지 5체적 퍼센트의 휘발성 실리콘 화합물, 나머지의 수소 또는 수소-불활성 개스 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되어진 분위기 내에서 상기 금속제품을 가열시킴에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 금속의 보호방법.

청구항 28

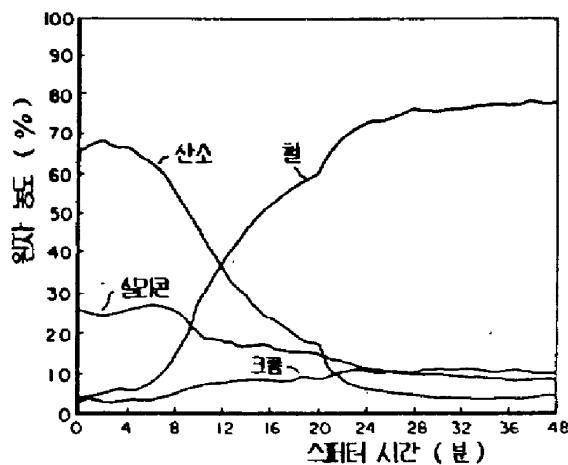
제15항에 있어서, 상기 금속은 에탄 균열 환경내에서 사용되는 성형제품인 것을 특징으로 하는 금속의 보호방법.

도면

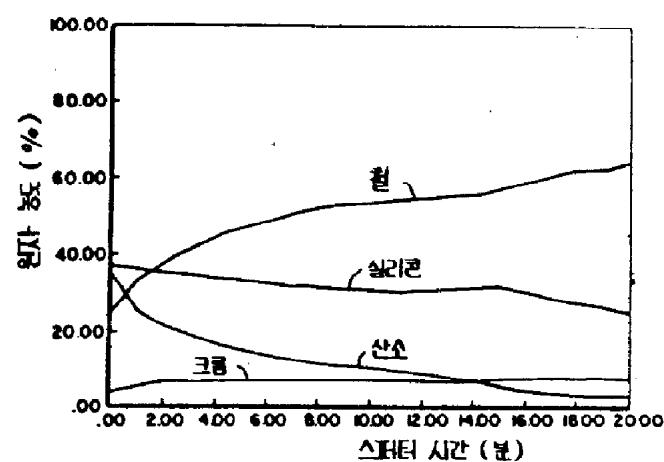
도면 1a



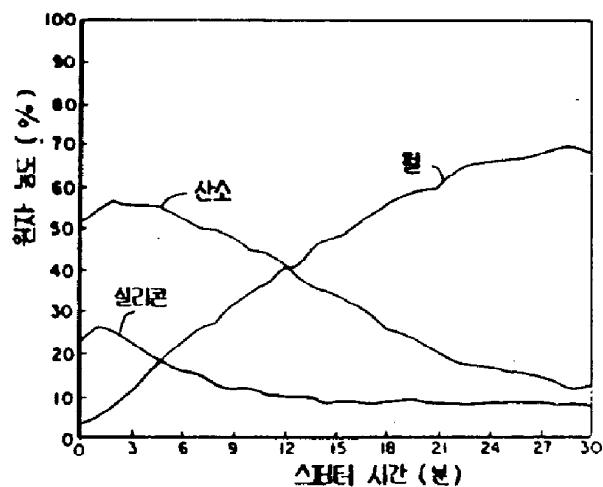
도면 1b



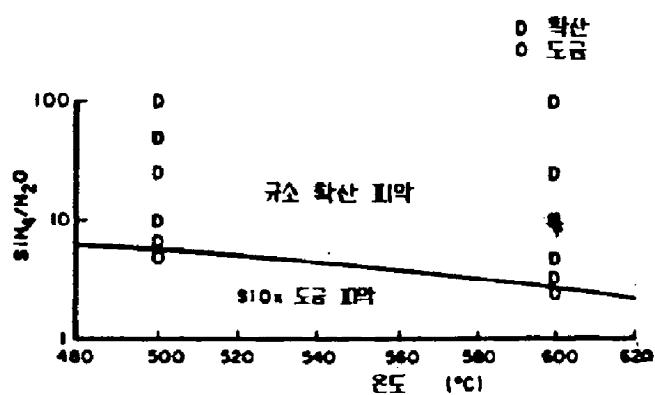
도면 2a



도면2b



도면3



도면4

