

Fe-5.8at.%Si과 (Si 웨이퍼 또는 Fe-Si합금)과의 접합에 의한 규소침투처리

이 성 열[†] · 정 건 영^{**}

(원고접수일 : 2002년 11월 26일, 심사완료일 : 2003년 1월 7일)

Siliconizing of Bonded Couple between Fe-5.8at.%Si and (Si Wafer or Fe-Si Alloy)

Sung-Yul Lee[†] · Gun-Young Chung^{**}

Key words : Reactive Diffusion(반응확산), Fe₃Si Phase(Fe₃Si상), Growth Rate Constant(성장 속도상수), Interdiffusion Coefficient(상호확산계수), α Phase(α 상)

Abstract

Reactive diffusion couples between Fe-5.8at.%Si and (Si wafer, FeSi₂, or FeSi alloy) were heat-treated at 1423K. The only layer of Fe₃Si phase was formed in each diffusion couple. The width of Fe₃Si layer was proportional to square root of diffusion time in each kind of diffusion couple. Growth rate of Fe₃Si layer was relied on the concentration of Si in the supplied source of Si atoms. Interdiffusion coefficient of Fe₃Si has been determined from the derived relation between growth rate constant and interdiffusion coefficient in this work. It was shown that the behavior of Kirkendall's void in Fe₃Si layer was not affected by the kind of Si source. But solid solution α was formed in the diffusion couple between Fe-5.8at.%Si and Fe₃Si alloy. Kirkendall's voids in diffusional α were neglectively smaller than the case of Fe₃Si phase growth.

1. 서 론

Fe합금의 규소침투처리(siliconizing)라고 하는 것은 Fe합금의 표면을 Si원자 공급원과 접촉시켜, Si원자 공급원으로부터 Si원자가 Fe합금 중으로 확산유입 되도록하여 Fe합금중의 Si농도를 부화시키는 방법이다. 일반적으로 규소침투처리된 강

의 표면층은 고온에서의 내산화성 및 내마모성이 우수하므로, 특히 주철로 제작된 금형의 수명연장을 위해 적용되고 있는 효과적인 표면처리법으로 알려져 있다¹⁾. 한편, 변압기용 철심재료로서 사용되고 있는 Fe-Si합금의 전기강판은 Si농도가 증가될수록 투자율이 증가하고 철손이 감소되므로, 전기강판의 고성능화를 위해 Si농도를 증가시키고

[†] 책임저자(한국해양대학교 기계소재공학부), E-mail : sylee@hanara.kmaritime.ac.kr, T:410-4353

^{**} 한국해양대학교 공과대학 기계소재공학부 재학

있는 추세이다. 그런데 Fe-Si합금의 Si 농도가 증가되면 고용강화효과가 증가되어 매우 취약하게 되므로, Fe-11.2at.%Si와 같은 Si 농도가 높은 전자강판은 일반적인 강판제조방법인 용해 주조 후 압연에 의해서는 제조하기 어려우며, 규소침투처리법에 의해 제작되고 있다.

Fe합금에 적용되고 있는 규소침투처리법에는 기상증착법, Mg-Si의 용융욕에 의한 침지법, Si분말 또는 Fe-Si합금분말에 의한 반응확산법이 있다. 이 중에서 대표적인 방법은 기상증착법이며, 4염화규소(SiCl₄) 가스와 소지금속 표면층 중의 Fe와 반응하여 규소침투층을 형성시킨다¹²⁾. 기상증착법에 의해 형성되는 규소침투층은 Fe₃Si상이며, 후처리로서 SiCl₄가스의 유입을 차단시키고 균질화 열처리하여 Si농도가 균일한 α상을 얻고 있다. 그러나 기상증착법으로 제작된 규소침투처리재는 규소침투층의 내부에 미소 기공이 형성되는 단점이 있다. 이를 보완하기 위하여 기상증착처리의 온도 및 시간 조절¹³⁾, SiCl₄가스의 유입량 조절¹⁴⁾, 소지금속의 화학조성을 조절하는 방법¹⁵⁾ 등이 제안되어 왔으나, 미소 기공 발생을 억제하는데는 한계가 있다. 그러나 기상증착법은 Fe-11.2at.%Si와 같은 고농도의 규소강판 제조에 적용되고 있다¹⁶⁾.

한편, Mg-Si합금의 용융욕중에 Fe합금을 침지시켜, 소지금속표면층에 Fe₃Si층을 형성시키는 규소침투처리법은 규소침투층 내부에 미소 기공발생이 감소되는 효과가 있는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾. 이 방법의 원리는 다음과 같다. Fe중에 Mg는 전혀 고용되지 않으며, Mg-Si중 Si의 농도는 Fe중에 유입되는 Si원자의 양을 조절하는 역할을 한다. 그런데 이 방법으로 형성된 규소침투층은 표면상태가 불균일하고 표면층 중에는 Mg도 잔존되는 단점이 있다.

또한, 고체 분말을 이용한 규소침투처리법이 있다. 특히, Fe-Si합금 분말을 사용한 규소침투처리법의 경우, 분말중의 Si 농도가 규소침투층 중의 기공 형성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 특히, Si 농도가 25at.% 이하인 합금분말을 사용하는 경우에는 무공질층이 얻어지고 있다¹⁷⁾. 이상과 같은 규소침투처리법의 원리는 모재중으로 유입된 Si원자와 Fe원자간의 반응확산이지만,

Si원자 공급원의 종류에 따라 규소침투층의 미세조직이 변화된다. 따라서, Si원자 공급원중 Si농도가 규소침투층에 미치는 영향을 조사할 필요가 있으며, 모재와 Si원자 공급원과의 반응확산에 관한 연구가 규소침투처리의 과정을 규명할 수 있는 기본이 된다. 최근에, Fe와 Si웨이퍼(wafer)를 확산쌍으로 하는 반응확산에 관한 연구가 행하여졌으며, 반응확산층을 구성하는 상의 종류 및 반응확산층의 성장속도는 모재금속의 화학적 조성, 특히 산소농도에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다¹⁸⁾. 그러나 Fe와 Si웨이퍼와의 반응확산에서는 Fe측의 고용체인 α상이 전혀 형성되지 않고 있다. 그런데, 전자강판으로 사용되고 있는 Fe-Si합금은 α상이므로, α상 형성에 관한 과정도 확산에 근거하여 연구할 필요가 있다.

본 연구에서는 Si 원자 공급원과 모재로 구성되는 확산쌍을 반응확산 열처리하였으며, 이것으로부터 얻어지는 반응확산층의 미세조직 및 미세 기공 형성에 미치는 Si 공급원의 Si 농도의 영향을 조사하였다. 본 연구에 사용된 Si원자 공급원의 종류는 Si 웨이퍼, FeSi₂, FeSi 및 Fe₃Si 조성의 합금이다. 또한, 반응확산층의 두께에 미치는 반응확산 열처리시간의 영향도 조사하여, 반응확산층 성장에 관한 원자확산의 역할도 규명하였다.

2. 실험방법

시편으로 사용한 시판용의 Fe-3wt.%Si합금은 포항제철에서 제공된 두께 3mm의 열간압연 판재이고, 화학적조성은 C: 120 ppm, Si: 2.98wt.%, Mn: 30ppm, P: 5 ppm이다. 한편, 이 합금의 조성을 원자%로 표시하면 Fe-5.8at.%Si이며, 이후부터는 at.%로 표시하기로 한다. 열간압연 판재의 양쪽 표면을 연삭가공한 후, 20mm×20mm의 확산용 시편을 취출하여, 에머리페이퍼 2000번까지 연마한 후, 입경 3μm 및 1μm의 다이아몬드 현탁액으로 정마하여 거울면을 얻었다. Si웨이퍼는 반도체 제작용의 고순도(99.999%)이고, 두께가 약 0.4mm이며, 정마된 면은 (10 10)면이다. 한편, Si웨이퍼는 취약하므로 다이아몬드에 의한 유리판의 절단법과 같이, 웨이퍼의 면을 커트로 금을 그

은 후에 약간의 힘을 가하여 파단하였으며, 약 15mm×15mm의 확산용 시편을 취출하였다.

한편, FeSi₂, FeSi 및 Fe₃Si 조성의 각각의 합금은 다음과 같은 방법으로 제작하였다. 순도 99.8%의 전해철 및 순도 99.99%의 과상 Si을 목표조성이 되도록 평량한 다음, 수냉의 용해용 동제정반 위에 놓고 아르곤 아크 용해하여 보턴형의 합금을 제작하였으며, 균질한 조성의 합금을 얻기 위하여 보턴형의 합금을 앞뒤로 뒤집어가며 6회 이상 반복 용해하였다. 얻어진 합금의 형태는 직경 약 15mm, 높이 약 10mm의 보턴형이다. 이 합금들을 진공가열로 중에 장입하여 진공배기한 다음, 고순도 아르곤가스를 취입시킨 후 1423K에서 3600s 동안 균질화 열처리하였다. 균질화 열처리가 완료된 후에는, 보턴형 합금의 상부와 하부를 절단하여 원통형으로 한 다음, 절단면의 면적이 큰 표면을 Fe-5.8at.%Si의 확산용 시편 제작과정과 같이 연마 및 정마하여 거울면을 얻었다.

반응확산 열처리용 확산쌍의 조립은 다음과 같은 방법을 채용하였다. 가열실 중에 Fe-5.8at.%Si의 연마된 시편을 하부에 위치시키고, Si웨이퍼 또는 Fe-Si합금 시편을 상부에 위치시킨 후, 육면체의 강편을 시편조립체의 맨 상부에 증첩시켜 가압에 의해 열처리과정에서 시편의 접합이 용이하도록 하였다. 그리고 확산시편 조립시에 연마된 면들이 서로 마주보도록 위치시켰다.

한편, 가열실의 산화성분위기는 확산열처리 과정에서 시편이 산화될 수 있으며, 특히 확산쌍의 접촉면이 산화되면 접합이 되지 않는다. 따라서, 확산열처리동안에 시편 조립체 주변을 둘러싼 스테인레스 박판이 시편보다 우선 산화되게 함으로써 시편의 산화를 최소화하였다. 반응확산용의 시편조립체를 장착시킨 후에는 가열실을 진공펌프를 사용하여 10⁻²~10⁻³torr의 진공도로 배기한 후에는 배기를 중지시키고, 99.999%의 고순도 아르곤 가스를 취입시켜 가열실의 압력이 0.3기압이 되도록 하였다. 그리고 시편의 반응확산 열처리 온도를 정확히 유지하기 위하여 열전대를 시편 조립체 가까이 위치시켰다. 반응확산 열처리 온도는 1423K이며, 가열속도는 20K/min으로 하였으며, 반응확산 열처리의 유지시간은 600s, 1800s,

3600s, 4800s 및 7200s로 하였다. 반응확산 열처리가 완료된 후에는 노냉속도 약 3K/min로 573K까지 노냉시킨 다음, 다시 실온까지 공냉하였다. 반응확산 열처리된 확산쌍을 확산방향과 평행한 방향으로 절단하고, 에머리페이퍼 2000번까지 연마한 후, 입경 1μm까지의 다이어몬드 현탁액으로 정마하여, JEOL사제 모델 5410의 SEM으로 조직사진을 촬영하였다. 이 때, 확산거리에 따른 농도분포를 측정하기 위하여 SEM에 부착된 에너지분산형 X선 검출기(EDX)로 규소침투층을 포함한 주변의 영역에 대하여 Si-K_α선의 강도를 측정하였다. 더욱이, 반응확산층 부근의 거리에 따른 농도분포를 보다 정확하게 측정하기 위하여 Shimadzu사제 모델 EPMA-1600를 사용하여 파장분산형 검출기(WDX)에 의해 Si-K_α선 및 Fe-K_α선의 강도분포를 측정하였다.

한편, 반응확산 열처리된 (Fe-5.8at.%Si/Si)웨이퍼의 확산쌍은 잔류된 Si층이 쉽게 박리되어 화합물층이 노출된다. 노출된 화합물층을 에머리페이퍼로 연마한 후, X선 회절시험하여 결정구조 해석으로부터 반응확산층을 구성하고 있는 화합물의 종류를 결정하였다. 이 때 사용한 X선 회절기는 Rigaku사제 모델 D/MAX-2200H이며, Cu-K_α선을 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 규소침투층의 미세조직

Fig. 1(a)~(c)는 Fe-5.8at.%Si와 Si웨이퍼로 구성된 확산쌍을 1423K에서 각각 600s, 3600s 및 7200s동안 반응확산 열처리하여 형성된 반응확산 침투층 부근의 영역을 배율 50배로 관찰한 SEM 조직사진이다. 단, 7200s의 Fig. 1(c)는 배율 35배의 조직사진이다. 반응확산층을 구성하고 있는 화합물의 화학적 조성을 규명하기 위하여, 특성 X선의 강도를 다음과 같이 측정하였다. Fig.1(a)에 대하여, WDX로 반응확산층의 부근영역을 원자확산 방향을 따라 Fe-K_α 및 Si-K_α의 특성 X선 강도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 표시하고 있다. Fig. 2의 특성 X선의 강도로부터 확산된 반응확산

층의 화학적 조성은 약 Fe-25at.%Si부근이다. 한편, Fig. 2의 반응확산층 중에서 X선의 강도가 급격하게 변화하고 있는 이유는 반응확산층 중에 Kirkendall 기공의 영향 때문이다.

한편, Fig. 1(a)에 표시되어 있는 바와 같이, 반응확산 열처리 후 실온으로 냉각된 확산쌍의 경우, 잔류된 Si웨이퍼층은 열충격에 의해 쉽게 박리되며, 규소침투층이 표면에 노출된다. 노출된 규소침투층을 에머리페이퍼로 약간 연마하고 알코홀로 세정한 후, 규소침투층의 결정구조를 조사하기 위하여 X선 회절분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 표시하고 있다. Fig. 3에 의하면, 회절각도 45.36°에 출현된 회절선의 강도 피크는 D0₃의 규칙격자를 갖는 α₁상의 Fe₃Si에 대한 회절선이다.

그리고, D0₃의 결정구조는 체심입방격자를 기본격자로 하는 규칙격자이다.

한편, Fig. 3에서 회절각도 34.56°, 45.04°, 49.68°, 69.94° 및 79.92°에 출현된 회절선의 강도 피크는 ε상의 FeSi에 대한 회절선이며, 이 상이 생성된 이유는 다음과 같다. 1423K에서 형성된 Fe₃Si상은 Fe-25at.%Si부근의 화학적 조성 범위를 가지며, 냉각과정중에 Si농도가 고농도인 Fe₃Si상으로부터 석출된 것이다. 따라서, Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4의 평형상태도로부터^[8], Fe-5.8t.%Si과 Si웨이퍼로 구성된 확산쌍을 1423K에서 반응확산 열처리하여 형성되는 반응확산층은 Fe₃Si조성의 불규칙격자 α₁상이며, Fig. 4의 평형상태도에 표시되어 있는 α 등의 다른 상들은 전혀 형성되지 않음을 알 수 있다.

또한, Fig. 1(a)~(c)로부터 Fe₃Si층의 두께변화에 미치는 반응확산 열처리시간의 영향을 조사하

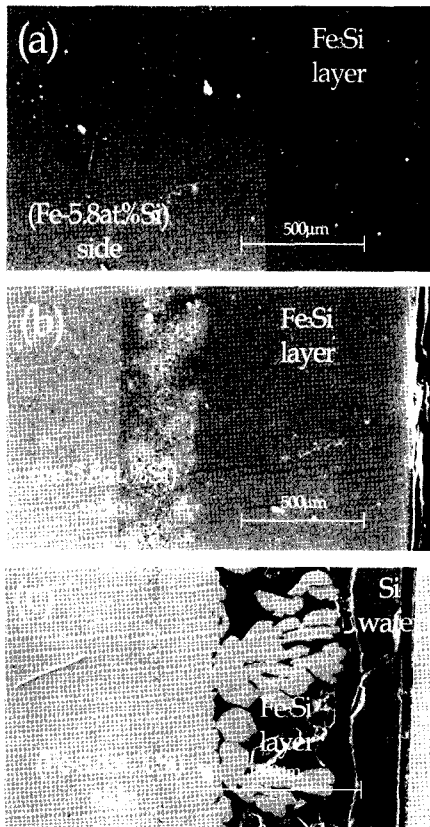


Fig. 1 SEM microstructure of reactive diffusion layer in (Fe-5.8at.%Si)-(Si wafer) couple, heat-treated at 1423K. (a) 600s (b) 3600s (c) 7200s.

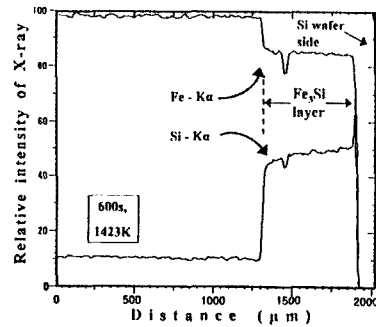


Fig. 2 Intensity of distance-characteristic X-ray curve for Fig. 1(a).

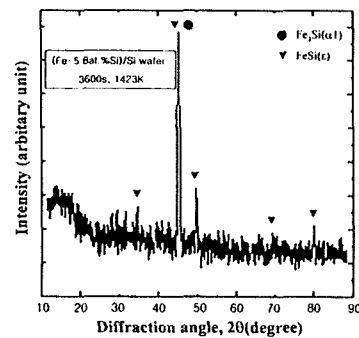


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the reactive diffusion layer for Fig. 1(a).

기 위하여, 미세조직 사진으로부터 Fe_3Si 층 두께를 측정하였다. 이 때, 측정위치의 간격을 일정하게 유지하면서 측정하였으며, 최종적으로 산술 평균값을 취하였다. 반응확산 열처리시간이 600s의 경우 $620\mu m$, 1800s의 경우 $890\mu m$, 3600s의 경우 $1140\mu m$, 5400s의 경우 $1350\mu m$, 7200s의 경우 $1530\mu m$ 로 각각 측정되었다.

Fig. 1(a)~(c)의 미세조직 사진에 나타나 있는 바와 같이, Fe_3Si 층 중에는 Kirkendall 기공이 형성되고 있을 뿐만 아니라, 그 발생 정도도 반응확산 열처리 시간에 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 특히, Fig. 1(c)의 7200s 동안 반응확산 열처리한 경우에는 Fe_3Si 층이 심하게 붕괴되어 있음을 보여 주고 있다. 이의 원인은 Kirkendall 기공들이 합체됨으로써 Fe_3Si 층을 붕괴 및 분리시키는 작용을 하였기 때문인 것으로 생각된다. 그리고, Kirkendall 기공이 발생되고 있는 위치는 Fe_3Si 층 중에서도 Fe-5.8at.%Si와 인접한 위치에 집중되고

있으며, 반응전의 이 위치는 모재인 Fe-5.8at.%Si 이었다. 한편, Kirkendall 기공이 이 위치에서 발생되는 원인에 대해서는 3.2 절에서 후술하기로 한다.

Fig. 5는 Si원자의 공급원으로서 $FeSi_2$ 조성의 합금을 사용하고, 1423K에서 3600s동안 반응확산 열처리하여 형성된 반응확산층 부근영역을 배율 50배로 관찰한 SEM 조직사진이며, Fe_3Si 층이 형성되어 있다. 미세조직 사진에 나타나 있는 바와 같이, 반응확산 열처리후에는 $FeSi_2$ 모재가 박리되어 있으며, 이의 원인은 다음과 같이 추정된다. 즉, $FeSi_2$ 모재는 Si웨이퍼처럼 매우 취약하고, 인접된 Fe_3Si 와의 길이 수축율의 차이가 크기 때문에 냉각과정에서 박리된 것이다.

Fig. 5의 SEM 조직사진으로부터 반응확산시간 3600s에 대한 Fe_3Si 층 두께는 $1350\mu m$ 로 측정되었다. 또한, 동일한 방법으로 각각의 반응확산 열처리시간에 대하여 측정된 Fe_3Si 층 두께는 다음과 같다. 600s인 경우 $840\mu m$, 7200s의 경우는 $1780\mu m$ 이다.

Fig. 6은 Si원자 공급원으로서 FeSi 조성으로 평량된 합금을 사용하였으며, 1423K에서 3600s 동안 반응확산 열처리하여 형성된 반응확산층 영역을 배율 50배로 관찰한 SEM 조직사진이다. Fig. 6에 표시되어 있는 바와 같이, 반응확산 후에도 FeSi 조성의 모재는 Fe_3Si 층과 견고하게 집합되어 있다. Fig. 6의 FeSi 조성의 모재에 대한 미세조직은 FeSi와 Fe_3Si 의 혼합상을 나타내고 있으며, 이에 대한 원인은 다음과 같다. 즉, 이 모재에 대해 WDX로 측정된 농도는 Fe-48.7at.%Si이며, Fig. 4의 평형상태도¹⁸⁾에 의하면 FeSi의 화학당량론적인 조성으로부터 편기되어 있기 때문이다. Fig. 6의 SEM 조직사진으로부터 반응확산시간 3600s에 대한 Fe_3Si 층 두께는 $1360\mu m$ 로 측정되었다. 또한, 반응확산 열처리시간이 600s인 경우는 Fe_3Si 층 두께가 $840\mu m$, 7200s의 경우는 $1780\mu m$ 로 각각 측정되었다.

한편, Fig. 6의 반응확산층 부근영역을 WDX로 확산방향의 거리에 따라 Fe-K α 및 Si-K α 선의 강도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 표시하고 있다. Fe-Si합금의 화학적 조성과 X선의 강도와와의

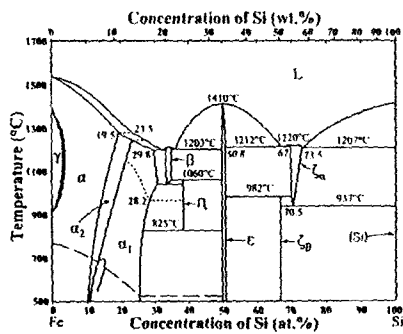


Fig. 4 Phase diagram of Fe-Si system¹⁸⁾.

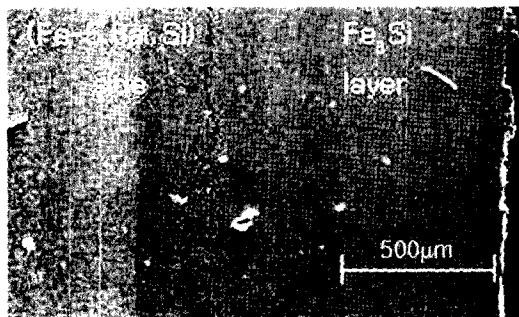


Fig. 5 SEM microstructure of reactive diffusion layer in (Fe-5.8at.%Si)-(FeSi₂ alloy) couple, heat-treated for 3600s at 1423K.

관계식을 적용하여, Fig. 7에 표시된 반응확산층의 화학적조성은 다음과 같이 측정되었다.

Fe-5.8at.%Si과의 계면에 인접한 반응확산층의 화학적조성은 Fe-23.4at.%Si이고, Fe-48.7at.%Si에 인접한 반응확산층은 Fe-26.6at.%Si이며, Fig. 2의 경우와 같이 Fe₃Si조성의 α₁상이 됨을 알 수 있다. 한편, Shimozaki 등^[3]에 의하면, Fe와 Si웨이퍼로 구성된 확산쌍을 1193K에서 반응확산 열처리하여 출현된 Fe₃Si층에 대한 화학적조성범위는 (Fe-22.6at.%Si)~(Fe-26.4at.%Si)이다. 따라서 Fe₃Si 상에 대한 화학적조성범위의 하한값의 경우, 본 연구에서의 측정값과 Shimozaki 등에 의한 측정값 사이에는 약간의 차이가 발생되고 있다. 이에 대한 원인은 Fig. 4의 평형상태에도 표시되어 있는 바와 같이 Fe₃Si상에 대한 화학적 조성범위는 온도에 따라 변화되기 때문이다. 따라서, Fig. 7로부터 측정된 Fe₃Si상의 조성범위는 매우 타당

한 것으로 간주된다.

그런데, Fig. 7에 표시되어 있는 바와 같이, Si원자 공급원으로서 Fe-48.7at.%Si합금을 사용하여도 반응확산층은 Fe₃Si상만이 형성되며, Fe₃Si상과의 계면부근에 위치한 Fe-5.8at.%Si 모재측의 Si농도도 전혀 변화되지 않고 있다. 이러한 현상은 Si웨이퍼를 사용한 Fig. 2의 경우에서도 나타났으며, Fig. 5의 FeSi₂에 의한 반응확산에서도 똑같이 적용될 것이다.

한편, 이상과 같은 실험결과를 종합하면 다음과 같다. Fe-5.8at.%Si를 모재로 하고 Si웨이퍼, Fe₂Si, FeSi조성의 합금을 Si원자 공급원으로 각각 사용하여 1423K에서 반응확산 열처리에 의해 형성된 반응확산층은, Si원자 공급원의 종류에 관계없이 Fe₃Si조성의 불규칙격자 α₁상뿐이며, Fe-Si계의 평형상태에도 표시되고 있는 α상 등의 다른 상들은 전혀 형성되지 않고 있다. 그러나 이와 같은 상형성에 대한원인을 규명하기 위해서는 Fe-Si계의 각 상에 대한 열역학적 검토가 필요할 것으로 사료된다. 또한, 규소침투층 중에는 Kirkendall 기공이 발생되고 있으며, 기공이 발생되는 위치는 Fe-5.8at.%Si가 존재하였던 곳이다. 이와 같은 Kirkendall 기공의 발생은 규소침투층인 α₁상 중에서는 Fe원자의 확산이 Si원자의 확산보다 빠름을 입증하는 것이다.

3.2 규소침투층의 성장과 원자확산

1423K에서 형성된 반응확산층에 관한 Fig. 1(a)~(c), Fig. 5 및 Fig. 6와 같은 조직사진으로부터 측정된 Fe₃Si층의 두께와 반응확산 열처리시간과의 관계를 Fig. 8에 표시하고 있다.

Fig. 8에 의하면, 각각의 확산쌍에 있어서 출현된 Fe₃Si층의 두께는 반응확산 열처리시간의 제곱근에 직선적으로 비례하는 관계가 성립하므로 식 (1)과 같은 관계식으로 표시된다.

$$W = W_0 + k \cdot \sqrt{t} \quad (1)$$

여기서, t는 반응확산 열처리시간(s), W는 시간 t일 때 Fe₃Si층의 두께(m), W₀는 반응확산 초기상태인 시간 t=0일 때 Fe₃Si층의 두께(m), k는 비례

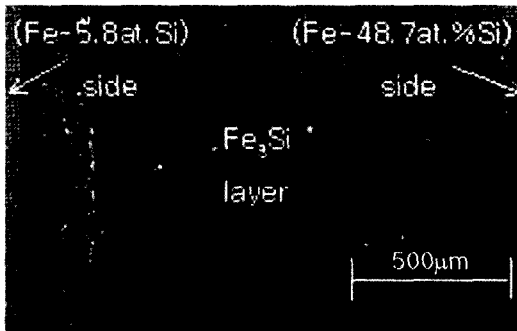


Fig. 6 SEM microstructure of reactive diffusion layer in (Fe-5.8at.%Si)-(Fe-48.7at.%Si) couple, heat-treated for 3600s at 1423K.

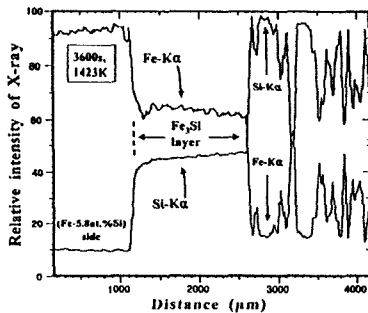


Fig. 7 Intensity of distance-characteristic X-ray curve for Fig. 6.

상수이다.

더우기, 식(1)에 근거하여, 반응확산 열처리시간 t 동안에 성장한 Fe_3Si 층의 실제적인 두께는 식(2)로 표시된다.

$$(\Delta W)^2 = k^2 \cdot t \quad (2)$$

여기서, ΔW 는 반응확산 열처리시간 t 동안에 성장한 Fe_3Si 층의 두께(m), t 는 반응확산시간(s), k^2 은 Fe_3Si 층 두께 성장의 속도상수(m^2s^{-1})이다.

또한, Fig. 8에 의하면, Fe_3Si 층 두께 성장의 속도상수 k^2 은 Si원자 공급원의 종류에 따라 변화되며, Si웨이퍼를 사용한 경우에는 $2.22 \times 10^{-10} m^2s^{-1}$, $FeSi_2$ 조성의 합금인 경우에는 $2.51 \times 10^{-10} m^2s^{-1}$, $Fe-48.7at.\%Si$ 의 합금인 경우에는 $2.80 \times 10^{-10} m^2s^{-1}$

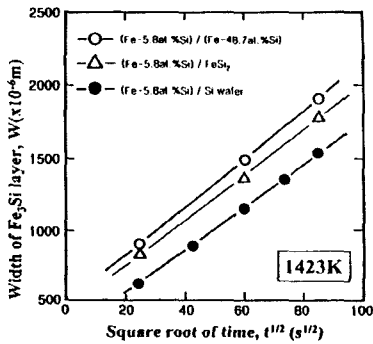


Fig. 8 Relationships between width of Fe_3Si layers in various kind of reactive diffusion couples and square root of holding time at 1423K.

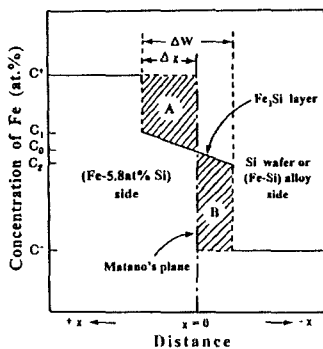


Fig. 9 Schematic curve for distance-concentration of Fe in diffused couple of (Fe-5.8at.%Si)-(Si wafer or Fe-Si alloy).

로 각각 결정되었다.

한편, Fe_3Si 층의 두께증가에 미치는 반응확산 열처리시간의 영향이 (2)의 형태로 표시됨은 Fe_3Si 층 성장에는 원자확산이 작용한다는 것을 의미한다. 따라서, 본 연구에서 결정한 Fe_3Si 층 두께 성장의 속도상수 k^2 로부터 Fe_3Si 상에 대한 상호확산계수를 다음과 같은 방법으로 결정하였다.

Fig. 2 및 Fig. 7의 확산거리에 따른 $Fe-K_{\alpha}$ 강도 곡선으로부터 Fig. 9와 같은 모식으로 확산거리-Fe농도 곡선을 표시할 수 있다.

Fig. 9에서 C^* 는 모재인 Fe-5.8at.%Si중 Fe성분의 농도이고, C 는 Si 원자 공급원에 대한 Fe성분의 농도를 표시한다. Fe_3Si 층에 대한 Fe성분의 농도범위는 $C_1 \sim C_2$ 이고, 더구나 $(C_1 - C_2)$ 는 매우 작으므로 Fe_3Si 층의 Fe농도는 확산거리에 따라 거의 직선적으로 변화된다고 가정하여도 무방하다. 또한, 빗금친 면적 A는 확산시간 t 동안에 농도 C^* 의 모재로부터 유출된 Fe원자의 양을 나타내며, 빗금친 면적 B는 농도 C 의 Si원자 공급원중에 유입된 Fe원자의 양을 나타낸다. 따라서 면적 A와 면적 B가 동일하게 되도록 설정한 위치인 $x=0$ 는 반응확산되기 전의 초기상태에 해당되고, 이 위치의 원자면을 Matano면 이라고 하며, Matano면에 대한 Fe성분의 농도는 C_0 이다. ΔW 는 반응확산 열처리 시간 t 동안에 성장한 Fe_3Si 층의 두께이고, Δx 는 모재인 Fe-5.8at.%Si중에 형성된 Fe_3Si 층의 두께에 해당된다. 상호확산된 영역중의 어떤 농도에 대한 상호확산계수는 Matano법을 적용하여 결정할 수 있으며, Fig. 9에 표시된 Matano면의 농도 C_0 에 대한 상호확산계수는 식(3)과 같이 결정된다.

$$\bar{D} = - \frac{1}{2t} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C=C_0}} \cdot \int_{C_0}^{C^*} x dC \quad (3)$$

(3)의 각 항은 Fig. 9로부터 다음과 같은 관계식으로 표시할 수 있다.

$$\text{면적 A} = \text{면적 B} \quad (4)$$

$$\text{면적 A} = \{(C^* - C_1) + (C^* - C_0)\} \cdot \Delta x / 2$$

$$\text{면적 B} = \{(C_0 - C^-) - (C_1 - C^-)\} (\Delta W - \Delta x) / 2$$

이다.

Fe₃Si층의 농도는 확산거리에 따라 거의 직선적으로 변화된다고 가정하였으므로 Matano면의 농도 C₀는 식(5)와 같이 표시된다.

$$C_0 = C_1 - (C_1 - C_2) \cdot (\Delta x / \Delta W) \quad (5)$$

(4)를 (5)에 대입하면, C₀는 식(6)으로 표시된다.

$$C_0 = \frac{C_1(C^+ - C^-) + C^-(C_1 - C_2) - (C_1^2 - C_2^2)/2}{C^+ - C^-} \quad (6)$$

Matano면의 위치에서 농도 기울기는 식(7)로 표시되며,

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C=C_0} = \frac{C_2 - C_1}{\Delta W} \quad (7)$$

적분항은 식(8)의 관계로 표시된다.

$$\int_{C^-}^{C_0} x dC = \text{면적 A} \quad (8)$$

따라서, (3)과 (4) 및 (6)~(8)로부터 식(9)가 얻어진다.

$$(\Delta W)^2 = \frac{2(C_1 - C_2) \cdot \{(C^+ - C^-) - (C_1 - C_2)/2\}}{\{C^+ - (C_1 + C_0)/2\} \cdot \{(C_1 + C_0)/2 - C^-\}} \cdot \tilde{D} \cdot t \quad (9)$$

한편, Fe₃Si의 화학적조성에 대한 농도차이는 (C₁ - C₂)의 3.2at%에 불과하므로 Fe₃Si에 대한 상호확산계수는 농도의존성이 없는 것으로 간주할 수 있다. 그러므로 (2)와 (9)로부터, Fe₃Si의 상호확산계수와 Fe₃Si층 성장의 속도상수 사이에는 식(10)과 같은 관계식이 성립한다.

$$\tilde{D} = \frac{\{C^+ - (C_1 + C_0)/2\} \cdot \{(C_1 + C_0)/2 - C^-\}}{2(C_1 - C_2) \cdot \{(C^+ - C^-) - (C_1 - C_2)/2\}} \cdot k^2 \quad (10)$$

여기서,

$$C_0 = \frac{C_1(C^+ - C^-) + C^-(C_1 - C_2) - (C_1^2 - C_2^2)/2}{C^+ - C^-} \cdot k^2$$

이다.

Fig. 7로부터 C₁은 76.6at.%Fe, C₂는 73.4at.%Fe, C'는 94.2at.%Fe 이 되며, C는 Si원자 공급원에 대한 Fe성분의 농도이다. Fig. 8로부터 결정된 각각의 Si원자 공급원에 대한 Fe₃Si층 성장의 속도상수를 (10)에 적용하여 결정한 Fe₃Si상의 1423K에 대한 상호확산계수는 다음과 같다. Si 웨이퍼의 경우는 $5.32 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, FeSi₂ 조성의 합금인 경우는 $5.22 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, Fe-48.7at.%Si의 합금인 경우는 $4.78 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 이며, Si원자 공급원의 종류에 관계없이 대략 일정한 값이라고 간주할 수 있다. 본 연구에서는 Fig. 8로부터 통계적인 신뢰성을 고려하여, Si 웨이퍼를 사용한 경우에 대한 상호확산계수 $5.32 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 을 Fe₃Si상에 대한 상호확산계수로 취하기로 한다. 또한, 본 연구에서 결정한 Fe₃Si의 상호확산계수에 대한 타당성을 검토하기 위하여 Shimozaki 등¹⁷⁾에 의해 산출된 Fe-24at.%Si의 상호확산계수와 비교해 보기로 한다.

Shimozaki 등은 Mehrer 등¹⁰⁾에 의하여 제시된 Fe-24at.%Si에 대한 Fe 및 Si원자의 추적자 확산계수를 활용하여 식(11)으로부터 상호확산계수를 산출하였다.

$$\tilde{D}_{cal}(Fe_3Si) = (N_{Fe}D_{Si}^* + N_{Si}D_{Fe}^*) \cdot \Phi \cdot S \quad (11)$$

여기서, N_{Fe}, N_{Si}는 추적자 확산실험에 사용한 Fe₃Si의 Fe 및 Si 성분에 대한 몰분율이며, D_{Fe}^{*},

D_{Si}^{*}는 Fe-24at.%Si에 대한 Fe 및 Si원자의 추적자 확산계수이고, Mehrer 등이 측정하였다. Φ는 Fe-24at.%Si에 대한 열역학적 인자로서 Lee 등¹²⁰⁾의 Fe-Si계에 대한 자유에너지로부터 계산하여 Φ=7로 취하였고, S는 공공의 흐름에 관한 인자로서 S=1.386로 주어지고 있다.

한편, Mehrer 등에 의하여 측정된 Fe-24at.%Si의 D_{Fe}^{*} 및 D_{Ge}^{*}의 온도의존성을 Fig. 10에 표시하고 있으며, Mehrer 등은 D_{Ge}^{*} ≃ D_{Si}^{*}의 관계가 성립할 것으로 간주하고 있다. 왜냐하면, Ge와 Si는 모두 IVb족에 속하므로 전기적 성질이 유사하고, 원자직경도 비슷하기 때문이다. 그런데 Si의 동위원소는 반감기가 짧기 때문에 Si 추적자 확산실험이 용이하지 않은 실정이다.

Fig. 10에 표시되어 있는 바와 같이, $D_{Fe}^* \gg (D_{Ge}^* \approx D_{Si}^*)$ 이므로, Shimozaki 등은 (11)을 식(12)와 같은근사식으로 표시하였다.

$$\tilde{D}_{cat}(Fe-24at.\%Si) \approx N_{Si} D_{Fe}^* \cdot \Phi \cdot S \quad (12)$$

(12)로 표시되는 Fe-24at%Si에 대한 상호확산 계수의 온도의존성을 Fig. 10에 함께 표시하였다. Fig. 10에 의하면, Fe-24at%Si의 1423K에 대한 상호확산계수는 $4.80 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$ 로 산출되며, 본 연구의 (10)으로부터 결정된 Fe_3Si 의 상호확산계수인 $5.32 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$ 는 이론적인 계산값과의 차이가 불과 10%에 지나지 않을 정도로 대체로 일치하고 있다.

Fig. 10에는 Heikinheimo 등^[11]이 측정된 상호확산계수, Shimozaki 등이 (12)를 적용한 이론적인 상호확산계수 및 반응확산실험에 의해 측정된 상호확산계수, 본 연구에서 측정된 상호확산계수 등 Fe_3Si 상에 대한 상호확산계수를 표시하고 있다. 그런데, Shimozaki 등에 의하면, Fe_3Si 상의 상호확산계수에는 확산쌍으로 사용한 순철의 Fe농도보다 산소농도가 크게 영향을 미치며, 산소농도가 증가될수록 상호확산계수는 감소되는 것으로 표시되어 있다. 즉, Fig. 10에 IF-steel로 표시된 순철의 중요한 성분에 대한 농도는 (Fe: 99.5%, N:

170ppm, O: 5ppm이하)이며, 4N-Fe의 경우는 (Fe: 99.99%, N: 32ppm, O: 124ppm)로써 Fe의 순도가 증가되고 있다. 그러나 산소의 농도가 매우 적은 IF-steel의 순철을 사용하였을 경우의 Fe_3Si 에 대한 상호확산계수가 이론적인 계산값에 보다 접근하고 있다. Shimozaki 등은 이에 대한 원인으로 순철 중에 함유되어 있는 산소의 영향 때문인 것으로 해석하고 있으며, 순철중의 산소는 순철/ Fe_3Si 계면부근의 순철 측에 SiO_2 박막을 형성시키며, SiO_2 박막은 Fe원자가 Fe_3Si 상 중으로 이동하는데 방해역할을 하기 때문이다. 그러나 본 연구에서 결정된 상호확산계수는 이론적인 계산값과 거의 일치하고 있으므로 반응확산쌍으로 사용한 모재에 대한 산소농도의 영향은 거의 없다고 간주할 수 있다.

한편, (12)에 의하면 Fe-24at%Si의 상호확산계수에는 Fe원자의 추적자 확산계수가 지배적으로 영향을 미치고 있으며, 상호확산계수는 (10)과 같이 Fe_3Si 층 성장의 속도상수에도 직접 관계되고 있다. 따라서, 반응확산에 의한 Fe_3Si 층 성장에는 Fe 원자의 확산이 주로 영향을 미치고 있음을 알 수 있으며, 또한 Fig. 1(a)~(c), Fig. 5 및 Fig. 6에 나타난 Kirkendall 기공 형성에도 관련된다. 즉, Fe 원자가 확산 이동하는 방향은 모재 Fe-5.8at.%Si와 인접한 Fe_3Si 영역으로부터 Si원자 공급원과 인접하는 Fe_3Si 영역을 향하는 방향이며, D_{Fe}^* 는 D_{Si}^* 에 비하여 상대적으로 매우 크므로 모재와 인접하는 Fe_3Si 영역중에는 Fe원자의 이탈에 의해 공격자점이 형성되고, 이들 공공이 합체되어 Kirkendall 기공이 발생하게 된 것이다. 한편, Kirkendall 기공의 형성 위치는 Matano면의 위치를 기준으로 하면, 확산전의 Fe-5.8at.% Si 모재영역이다. 그리고 Kirkendall 기공의 발생 정도는 Si 원자 공급원의 종류에 관계되지 않는다는 것도 알 수 있다.

3.3 고용체 α상의 형성과 원자확산

Fig. 11은 Fe-5.8at.%Si와 Fe_3Si 조성의 합금으로 구성된 확산쌍을 1423K에서 3600s 동안 확산 열처리하여, 원자확산방향과 평행하게 절단한 시편의 단면을 배율 50배로 관찰한 SEM 조직사진

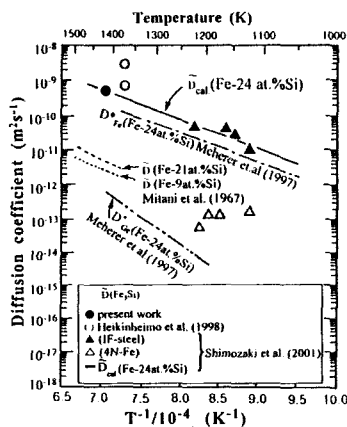


Fig. 10 Arrhenius plot of various kinds of diffusion coefficients in Fe_3Si and α phase.

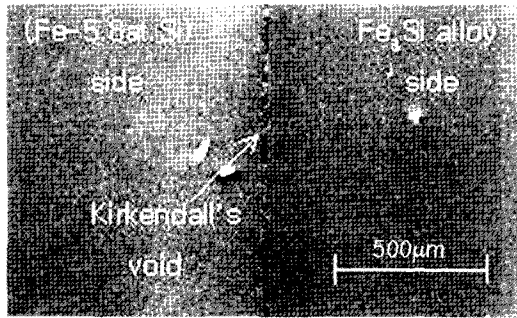


Fig. 11 SEM microstructure of diffusional α in (Fe-5.8at.%Si)-(Fe₃Si alloy) couple, heat-treated for 3600s at 1423K.

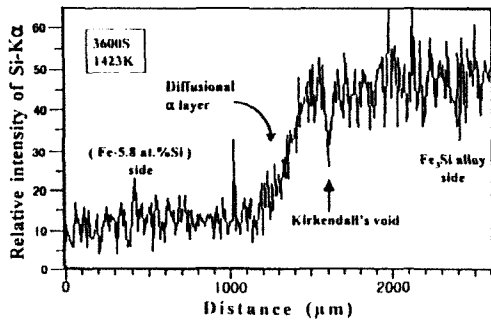


Fig. 12 Distance-intensity of Si-K α curve for Fig. 6.

이다. Fig. 11에 대하여 EDX로 확산거리에 대한 Si-K α 선의 강도를 측정 한 결과를 Fig. 12에 표시 하고 있다. Fig. 12에 의하면, Si-K α 선의 강도가 확산거리에 따라 연속적으로 변화되고 있으므로 Fe 층의 고용체인 α 상이 생성되어 있음을 알 수 있다.

한편, 이 확산쌍에 대한 α 상 생성과정을 다음과 같이 해석할 수 있다. 확산온도 1423K에서 Fe₃Si의 결정구조는 불규칙한 D0₃의 격자 즉, 체심입방 격자이며, Fe-5.8at.%Si합금도 Fe층의 고용체인 체심입방격자의 α 상이다. 따라서, 이들의 확산쌍 사이에는 농도차에 의한 상호확산이 발생하여, Si 농도가 연속적으로 변화되고 있는 α 상이 생성하게 된다. 한편, Fig. 10에는 三谷 등¹²⁾에 의하여 결정된 α 상에 대한 상호확산계수의 온도의존성을 표시 하고 있으며, α 상에 대한 상호확산계수는 Fe₃Si의 상호확산계수보다 약 100배 정도 작다.

더우기, 三谷 등¹³⁾에 의하면, 화학적조성이 Fe-18at.%Si인 α 상에 있어서, Si원자의 고유확산계

수는 Fe의 고유확산계수보다 약 2배 크다. 이와 같은 고유확산계수의 차이에 때문에 Fig. 11의 확산쌍에 있어서 공공의 흐름 방향은 Fe₃Si를 향하는 방향이 된다. 따라서 Kirkendall 기공은 Fe₃Si/ α 계면부근에 위치한 Fe₃Si 중에 발생하게 된다. 그러나 α 상의 Si원자 고유확산계수와 Fe원자 고유확산계수의 차이가 크지 않으므로, Fig. 11에 나타나고 있는 바와 같이 Kirkendall 기공의 발생정도는 매우 적음을 알 수 있다.

4. 결 론

Fe-5.8at.%Si모재와 Si원자 공급원으로써 Si 웨이퍼 또는 Fe-Si합금으로 구성된 확산쌍을 1423K에서 반응확산열처리하여 규소침투처리과정을 조사한 본 연구로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) Si 웨이퍼 및 FeSi₂, FeSi 조성의 합금을 Si 원자 공급원으로 사용한 확산쌍의 경우, 형성되는 반응확산층은 Fe₃Si상만이 출현하며, Fe₃Si층 두께는 확산시간의 제곱근에 비례하여 증가된다.

$$(\Delta W)^2 = k^2 \cdot t$$

여기서, ΔW 는 확산시간동안 성장한 Fe₃Si층의 두께(m), t는 확산시간(s), k^2 은 Fe₃Si층 두께 성장의 속도상수(m²s⁻¹)이며, Si원자 공급원의 Si농도가 증가할수록 증가된다.

(2) Fe₃Si층 두께 성장의 속도상수 k^2 와 Fe₃Si상의 상호확산계수 \bar{D} 사이에 성립되는 관계식으로부터 1423K에 대한 \bar{D} 는 5.32×10^{-10} m²s⁻¹로 결정되었으며, 추적자 확산계수와 열역학적인 항으로 표시되는 이론적인 상호확산계수의 계산값과 대체로 일치하는 것으로 나타났다.

(3) Fe₃Si층 중에 발생되는 Kirkendall 기공의 형성정도는 Fe₃Si층 두께가 증가할수록 증가하지만, Si 공급원의 종류에는 관계없는 것으로 나타났다. 또한, Kirkendall 기공의 위치는 확산초기상태를 기준으로 할 때, Fe-5.8at.%Si층 이었다.

(4) Fe-5.8at.%Si와 Fe₃Si조성의 합금으로 구성된 확산쌍을 확산열처리하면, 상호확산에 의해 Si

농도가 연속적으로 변화되고 있는 α 상이 형성된다. 또한, Kirkendall 기공의 발생정도는 매우 적으며, $\text{Fe}_3\text{Si}/\alpha$ 계면부근의 Fe_3Si 중에 형성된다.

본 연구는 포항종합제철(주)의 연구비지원(2001년도)에 의해 수행되었으며, 관계자에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 鹿田 幸生, "シリコナイズ處理した鑄造用金型の開發", 金屬表面技術, vol. 30, No. 7, pp. 330-337, 1979
- [2] 小野 健二, 堀 眞市, "珪素による金屬の表面處理について", 日本金屬學會誌, vol. B-14, No. 4, pp. 52-57, 1950
- [3] 三谷 裕康, 大西 正巳, "鋼の無孔滲珪素處理に関する研究", 日本金屬學會誌, vol. 23, No. 5, pp. 273-276, 1959
- [4] 三谷 裕康, 大西 正巳, "鋼の無孔滲珪素皮膜形成に及ぼす炭素含有量の影響", 日本金屬學會誌, vol.26, No. 3, pp. 161-165, 1962
- [5] K. Fujita, Y. Tanaka, H. Ninomiya, T. Hiratani, and S. Sato, US Patent 6,045, 627(2000)
- [6] 犀川 浩, 小野 徹, 峯岸 知也, 諸住 正太郎, "溶融マグネシウム-珪素浴による鐵鋼の珪素浸透法", 鐵と鋼, vol.83, No.7, pp.437-441, 1997
- [7] T. Shimozaki, A. Hirai, T. Okino, and C-G Lee, "Reactive Diffusion between Ultra High Purity Iron and Silicon Wafer", Mater. Trans. JIM., vol. 42, No. 4, pp. 691-696, 2001
- [8] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd ed., vol.2, ASM/NIST Data Program, pp. 1771-1772, 1990
- [9] H. Mehrer, M. Eggersmann, A. Gude, M. Salamon, and B. Sepiol, "Diffusion in Intermetallic Phases of the Fe-Al and Fe-Si Systems", Materials Science and Engineering A, vol. 239-240, pp. 889-898, 1997
- [10] B-J. Lee, S-K. Lee, and D-N. Lee, "Formulation of the A2/B2/D0₃ Atomic Ordering Energy and a Thermodynamic Analysis of the Fe-Si System", CALPHAD, vol. 11, No. 2, pp. 253-270, 1987
- [11] E. Heikinheimo, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo, "Interdiffusion in Ordered and Disordered Fe(Si) Solid Solution, Scripta Materialia, vol. 38, No. 8, pp. 1229-1235, 1998
- [12] 三谷 裕康, 大西 正巳, 鹿野 眞, "固体真内の化學擴散係數におよぼす濃度依存性について", 日本金屬學會誌, vol. 30, No. 1, pp. 56-61, 1966
- [13] 三谷 裕康, 大西 正巳, 川口 勝, "Fe-Si系 α 固溶体におけるカーケンダー擴散に関する研究", 日本金屬學會誌, vol. 31, No. 12, pp. 1341-1344, 1967

저 자 소 개



이성열(李成烈)

1952년 11월생. 1979년 부산대학교 공과대학 금속공학과 졸업. 1985년 일본동북대학 대학원 공학연구과 졸업(석사). 1989년 동대학원 졸업(박사). 1991~현재 한국해양대학교 기계소재공학부 교수, 당학회 회원.