



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0009840
(43) 공개일자 2025년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 10/28 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
C23C 10/58 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 10/28 (2013.01)
C22C 38/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0090002
(22) 출원일자 2023년07월11일
심사청구일자 2023년07월11일

(71) 출원인
국립한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
박준식
서울특별시 강남구 도산대로83길 48-8(청담동),
아트빌라301호
오정석
대전광역시 유성구 관평1로 12, 705동 1402호 (관
평동, 대덕테크노밸리7단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오암

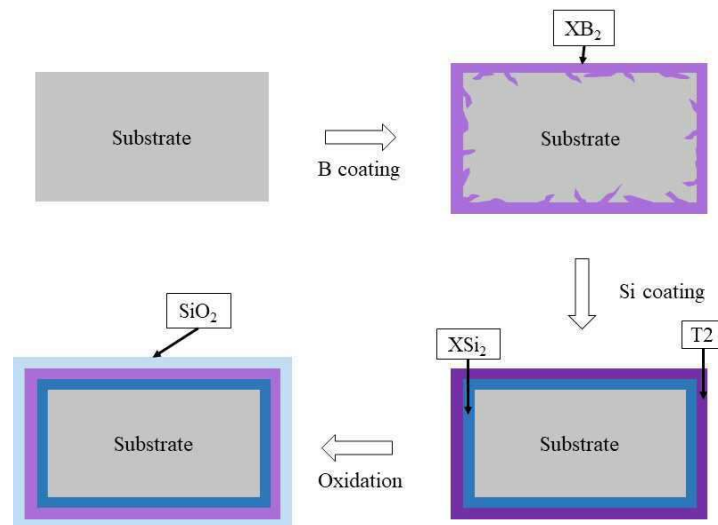
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 고엔트로피 합금의 고온 내산화성 개선을 위한 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법은 (a) 팩 세멘테이션(pack cementation)을 이용하여 금속 모재에 보론(B)을 코팅하여 보론(B) 코팅층을 형성하는 단계 및 (b) 팩 세멘테이션(pack cementation)을 이용하여 상기 보론(B) 코팅층 위에 실리콘(Si)을 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도21



(52) CPC특허분류

C23C 10/58 (2013.01)

(72) 발명자

박지니

충청남도 계룡시 엄사면 번영로 113-32, 107동 204호 (계룡파라디아)

손선경

대전광역시 유성구 원내로 52, 304동 1402호 (원내동, 샘물타운아파트)

최동균

경기도 용인시 수지구 용구대로2771번길 68, 107동 1101호(죽전동, 벽산타운1단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345322333
과제번호	2020R1I1A3070554
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	초고온 고엔트로피 내열합금의 내산화/내열성개선을위한 확산코팅
기 여 율	1/3
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345345310
과제번호	2020R1I1A3070554
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	초고온 고엔트로피 내열합금의 내산화/내열성개선을위한 확산코팅
기 여 율	1/3
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345351869
과제번호	2020R1I1A3070554
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	초고온 고엔트로피 내열합금의 내산화/내열성개선을위한 확산코팅
기 여 율	1/3
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 팩 세멘테이션(pack cementation)을 이용하여 금속 모재에 보론(B)을 코팅하여 보론(B) 코팅층을 형성하는 단계; 및
- (b) 팩 세멘테이션(pack cementation)을 이용하여 상기 보론(B) 코팅층 위에 실리콘(Si)을 코팅하는 단계를 포함하는 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

- (a1) 팩(pack)에 보론(B), 활성화제, 소결방지제로 이루어진 1차 분말 및 상기 금속 모재를 투입하는 단계; 및
- (a2) 상기 팩을 불활성 가스 분위기에서 가열하여 보론(B) 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

- (b1) 팩(pack)에 실리콘(Si), 활성화제, 소결방지제로 이루어진 2차 분말 및 상기 보론(B) 코팅층이 형성된 금속 모재를 투입하는 단계; 및
- (b2) 상기 팩을 불활성 가스 분위기에서 가열하여 상기 보론(B) 코팅층 위에 실리콘(Si)을 코팅하는 단계를 포함하는 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 모재는 Ti, Ta, Nb, Mo, Zr을 포함하는 합금인 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 Ti, Ta, Nb, Mo, Zr을 포함하는 합금의 각 합금원소는 10 내지 30 원자%로 포함되는 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 Ti, Ta, Nb, Mo, Zr을 포함하는 합금의 각 합금원소는 15 내지 25 원자%로 포함되는 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 7

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 활성화제는 플루오르소듐(NaF)인 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 8

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 소결방지제는 산화알루미늄(Al_2O_3)인 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 9

제2항 또는 제3항에 있어서

상기 불활성 가스는 아르곤(Ar) 가스인 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 1차 분말은 보론(B) 10 ~ 30 중량%, 활성화제 0.05 ~ 10 중량% 및 소결방지제 65 ~ 85 중량%를 포함하는 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 (a2) 단계는 900 ~ 1200℃ 온도에서 1 ~ 20h 시간 수행하는 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 12

제3항에 있어서,

상기 2차 분말은 실리콘(Si) 10 ~ 40 중량%, 활성화제 0.05 ~ 10 중량% 및 소결방지제 55 ~ 85 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금의 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 13

제3항에 있어서,

상기 (b2) 단계는 900 ~ 1200℃ 온도에서 1 ~ 48h 시간 수행하는 것을 특징으로 하는 고엔트로피 합금의 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법.

청구항 14

제 1항의 방법으로 제조되며, 보론(B) 및 실리콘(Si)이 이중 코팅된 금속 부품.

청구항 15

제14항에 있어서,

금속 모재;

실리콘(Si) 화합물층; 및

상기 실리콘(Si) 화합물층 위에 형성되며, 보론(B), 실리콘(Si) 및 상기 금속 모재의 합금원소가 포함된 보론(B) 리치(B-rich)층을 포함하는 금속 부품.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 금속 모재는 Ti, Ta, Nb, Mo, 및 Zr을 포함하는 고엔트로피 합금인 금속 부품.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 부품은 가스 터빈 블레이드 또는 가스 터빈 베인인 금속 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온·산화 환경에 노출되는 부품, 즉 항공기 및 우주 발사체의 터빈 블레이드의 재료로 사용되는 고엔트로피 합금의 고온 내산화성을 개선하기 위한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 사용되는 철강 재료는 초고온, 산화 분위기인 극한환경에서는 적용되기가 어렵다. 예를 들면 가스 터빈 엔진, 우주 항공분야 등에서는 사용되는 재료는 고온 및 산화 분위기인 극한환경에서 높은 사용 온도를 가지고 그 온도에서 고온강도 장시간 유지하는 것이 매우 중요하다.

[0003] 특히 가스 터빈 엔진이 경우 터빈에 유입되는 가스의 온도(Turbine Inlet Temperature, TIT)에 따라서 성능이 결정되고 터빈이 다른 냉각 시스템 없이 사용 온도가 1300℃가 된다면 터빈엔진의 출력이 50% 향상될 것이라는 연구결과도 있다.

[0004] 이처럼 초고온재료의 사용 온도는 터빈 성능의 향상 직결되어 있어 초고온재료의 사용 온도 증가는 매우 중요하다. 현재 초고온재료는 주로 Ni 베이스에 Al, Cr, Co, W, Mn, 등 여러 종류의 원소를 첨가한 Ni기 초내열합금이 사용되지만, Ni기 초내열합금의 경우 약 1100℃ 이상의 온도에서 γ' 석출물이 γ 으로 재고용되어 고온강도가 감소 되고 Ni의 1455℃라는 태생적인 낮은 용점으로 인해 합금을 제조하더라도 1455℃ 이상의 온도에서는 사용이 불가하다는 문제점이 있다.

[0005] 초고온재료의 사용 온도를 높이기 위해 터빈 블레이드의 제조공정을 고도화, 새로운 냉각 기술개발, 새로운 합금 개발 등 여러 기술이 연구되는 중이며 그중 새로운 합금인 고엔트로피 합금에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 일반적으로 고엔트로피 합금은 베이스 원소에 소량의 합금원소를 첨가하여 제조하는 기존의 합금과 달리 5종류 이상의 원소를 균등한 비율로 혼합하여 제조된 합금을 칭하며 이러한 고엔트로피 합금은 약 1.6R 이상의 높은

배열엔트로피를 가지고 확산 속도도 느려 금속간화합물을 형성하지 않아 FCC 또는 BCC 구조의 단상을 형성한다. 크기가 다른 원소들이 단상을 이루면서 큰 격자 뒤틀림이 발생하고 이로 인해 고온강도, 내식성, 내마모성 등 우수한 기계적 물성을 가지며 조성 설계를 통해 기계적 물성을 조절하여 합금을 제조할 수 있다.

[0007] 주로 고엔트로피 합금은 내화금속을 사용하여 제조되며 내화금속은 넓은 의미로 약 1600℃ 이상의 용점을 가지는 금속으로 Ta, W, Mo, Nb, Zr 등을 칭한다. 이러한 내화금속은 우수한 고온강도, 상온 경도, 내식성 및 상온 내산화성 등 다양한 장점을 가지고 있으나 상온에서 우수한 내산화성은 고온에서 매우 취약하게 변화하여 쉽게 산화돼 앞서 언급한 우수한 기계적 특징이 모두 사라지게 된다. 예를 들면 Mo는 MoO_3 로, Nb는 Nb_2O_5 로, Ta는 Ta_2O_5 로 산화되어 내화금속의 우수한 기계적 특징을 모두 잃어버리게 된다. 내화금속으로 제조된 고엔트로피 합금도 내화 금속과 유사하게 고온 내산화성이 극도로 취약해 고온에서 쉽게 산화되어 우수한 기계적 특징을 유지하지 못하고 악화된다. 따라서, 전술한 문제를 해결하기 위한 고엔트로피 합금의 표면에 내산화성이 우수한 물질을 코팅하여 고엔트로피 합금의 고온 내산화성을 강화하는 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 1. 한국등록특허번호 제10-1962229호
(특허문헌 0002) 2. 한국등록특허번호 제10-1952015호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 내산화성이 취약한 고엔트로피 합금에 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅 방법을 적용하여 모재와 결합력이 우수한 내산화성 강화 코팅 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법은 (a) 팩 세멘테이션(pack cementation)을 이용하여 금속 모재에 보론(B)을 코팅하여 보론(B) 코팅층을 형성하는 단계; 및 (b) 팩 세멘테이션(pack cementation)을 이용하여 상기 보론(B) 코팅층 위에 실리콘(Si)을 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 (a) 단계는, (a1) 팩(pack)에 보론(B), 활성화제, 소결방지제로 이루어진 1차 분말 및 상기 금속 모재를 투입하는 단계 및 (a2) 상기 팩을 불활성 가스 분위기에서 가열하여 보론(B) 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 (b) 단계는, (b1) 팩(pack)에 실리콘(Si), 활성화제, 소결방지제로 이루어진 2차 분말 및 상기 보론(B) 코팅층이 형성된 금속 모재를 투입하는 단계 및 (b2) 상기 팩을 불활성 가스 분위기에서 가열하여 상기 보론(B) 코팅층 위에 실리콘(Si)을 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속 모재는 Ti, Ta, Nb, Mo, Zr을 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 Ti, Ta, Nb, Mo, Zr을 포함하는 합금의 각 합금원소는 10 내지 30 원자%로 포함될 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 Ti, Ta, Nb, Mo, Zr을 포함하는 합금의 각 합금원소는 15 내지 25 원자%로 포함될 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 활성화제는 플루오르소듐(NaF)일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 소결방지제는 산화알루미늄(Al_2O_3)일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 불활성 가스는 아르곤(Ar) 가스일 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 1차 분말은 보론(B) 10 ~ 30 중량%, 활성화제 0.05 ~ 10 중량% 및 소결

방지제 65 ~ 85 중량%를 포함할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 (a2) 단계는 900 ~ 1200℃ 온도에서 1 ~ 20h 시간 수행할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 2차 분말은 실리콘(Si) 10 ~ 40 중량%, 활성화제 0.05 ~ 10 중량% 및 소결방지제 55 ~ 85 중량%를 포함할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 (b2) 단계는 900 ~ 1200℃ 온도에서 1 ~ 48h 시간 수행할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 보론(B) 및 실리콘(Si)이 이중 코팅된 금속 부품은 상기 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법으로 제조될 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 보론(B) 및 실리콘(Si)이 이중 코팅된 금속 부품은 금속 모재, 실리콘(Si) 화합물층 및 상기 실리콘(Si) 화합물층 위에 형성되며, 보론(B), 실리콘(Si) 및 상기 금속 모재의 합금원소가 포함된 보론(B) 리치(B-rich)층을 포함할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속 모재는 Ti, Ta, Nb, Mo, 및 Zr을 포함하는 고엔트로피 합금일 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 부품은 가스 터빈 블레이드 또는 가스 터빈 베인일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅 방법을 적용한 TiTaNbMoZr 합금은 고엔트로피 합금의 취약한 고온 내산화성을 보완하여 고온에서도 우수한 기계적 특징을 유지하는 이점이 있다.

[0028] 이에 의해서, 고온·산화 분위기에 노출되는 모든 부품에 내산화성 향상을 위해 적용 및 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 팩 세멘테이션 코팅의 모식도이다.

도 2(a)는 합금 제조에 사용된 아크 용해로 사진이고 도 2(b)합금 제조 모식도이다.

도 3은 1100℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 코팅한 후 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이다.

도 4는 1000℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 및 Al 동시 코팅한 후 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이다.

도 5는 1100℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 및 B의 비율이 29.2 : 0.8로 동시 코팅한 후 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이다.

도 6은 1100℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 및 B의 비율이 12.5 : 12.5로 코팅한 후 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이다.

도 7은 산화를 방지하지 못한 코팅층의 계략도이다.

도 8(a)는 1100℃ 온도에서 10h 동안 아르곤 분위기 하에 B 코팅한 다음 1100℃ 온도에서 10h 동안 Si 코팅한 후 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이고, 도 8(b)는 코팅을 하지 않고 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이다.

도 9는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅 유무에 따른 TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 10h 산화 후 외관 사진 및 시간에 따른 Mass gain² 그래프이다.

도 10은 as-cast 합금의 BSE 이미지이다.

도 11은 as-cast TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 1h 정적산화시험 후 (a) 표면 및 (b) 단면의 BSE 이미지이다.

도 12는 1차 B 코팅된 TiTaNbMoZr 합금 (a)표면 및 (b) 단면의 SEM BSE 이미지이다.

도 13은 B 코팅된 TiTaNbMoZr 합금 단면의 EPMA mapping 분석 결과이다.

도 14는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 TiTaNbMoZr 합금 (a) 표면 및 (b) 단면의 SEM BSE 이미지이다.

도 15는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 TiTaNbMoZr 합금의 EPMA mapping 이미지이다.

도 16은 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 10h 정적산화시험 후 (a) 표면 및 (b) 단면의 SEM BSE 이미지이다.

도 17은 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 10h 정적산화시험 후 EPMA mapping 이미지이다.

도 18은 as-cast TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 1h 산화 후 Mo의 SEM EDS Mapping 이미지이다.

도 19는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 10h 산화 후 Mo의 SEM EDS Mapping 이미지이다.

도 20은 (a) as-cast 합금, (b) B 코팅된 합금, (c) 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금에 대한 XRD 분석결과이다.

도 21은 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금의 정적산화시험 과정에 따른 변화를 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 실시예를 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 사상은 제시되는 실시예에 제한되지 아니하고, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서 다른 구성요소를 추가, 변경, 삭제 등을 통하여, 퇴보적인 다른 발명이나 본 발명 사상의 범위 내에 포함되는 다른 실시예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본원 발명 사상 범위 내에 포함된다고 할 것이다.
- [0031] 또한, 각 실시예의 도면에 나타나는 동일한 사상의 범위 내의 기능이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 사용하여 설명한다.
- [0032] 내화금속으로 제조된 고엔트로피 합금 중 TiTaNbMoZr 합금은 상온에서 약 1390Mpa의 높은 압축 항복강도를 가지는 고강도 재료이지만, 최대 900℃까지 구조적 안정성과 최대 720℃까지 열 안정성을 유지하며 격자팽창지수에 비해 부피팽창지수가 더 높다. 또한 TiTaNbMoZr 합금의 원소 중 Mo의 산화물 MoO_3 는 약 815℃의 온도에서 승화되어 모재의 기계적 물성을 악화시킨다. 즉 고온에서 TiTaNbMoZr의 과도한 팽창과 MoO_3 의 승화로 인해 매우 취약한 내산화성을 가지며 고온에서 우수한 기계적 물성을 유지하지 못한다.
- [0033] 본 발명은 고엔트로피 합금의 고온 내산화성을 개선하기 위한 코팅 방법에 관한 것으로서, 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅 방법을 적용한 TiTaNbMoZr 합금은 고엔트로피 합금의 취약한 고온 내산화성을 보완하여 고온에서도 우수한 기계적 특징을 유지하여 고온·산화 분위기에 노출되는 모든 부품에 내산화성 높일 수 있게 된다.
- [0034] 구체적으로 본 발명은 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법은 (a) 팩 세멘테이션(pack cementation)을 이용하여 금속 모재에 보론(B)을 코팅하여 보론(B) 코팅층을 형성하는 단계; 및 (b) 팩 세멘테이션(pack cementation)을 이용하여 상기 보론(B) 코팅층 위에 실리콘(Si)을 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0035] 구체적으로, 도 1은 팩 세멘테이션 코팅의 모식도이다. 고엔트로피 합금의 내산화성을 증가시키는 코팅 방법으로 스프레이 코팅, 습식 코팅, 확산 코팅 등 다양한 방법이 존재하며 이 중 확산 코팅은 복잡한 형상에도 코팅이 가능하고 모재와 결합력이 우수한 코팅층을 균일하게 형성이 가능하며 대량 생산이 가능하다는 장점이 있다.
- [0036] 이러한 확산 코팅 방법 중 하나인 팩 세멘테이션 코팅은 코팅원, 활성화제, 소결 방지제를 일정 비율로 섞어 만든 분말을 코팅을 적용할 합금과 함께 알루미늄 도가니에 넣어 밀봉 후 Ar 분위기 하에 가열하여 진행한다. 특히 열화학적 반응을 이용하여 제품을 활성 원소와 함께 반응시키는 팩 세멘테이션은 반응물질이 다양하게 형성되며, 3차원적으로 코팅이 가능하고, 합금 모재와 코팅층의 접착강도가 매우 우수하며 복잡한 형상에도 코팅이 가능하다는 장점이 있다.
- [0037] 상기 (a) 단계는, (a1) 팩(pack)에 보론(B), 활성화제, 소결방지제로 이루어진 1차 분말 및 상기 금속 모재를 투입하는 단계 및 (a2) 상기 팩을 불활성 가스 분위기에서 가열하여 보론(B) 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 금속 모재는 Ti, Ta, Nb, Mo, Zr을 포함할 수 있다. 상기 Ti, Ta, Nb, Mo, Zr을 포함하는 합금의 각 합금

원소는 10 내지 30 원자%로 포함될 수 있으며, 더 바람직하게는 상기 Ti, Ta, Nb, Mo, Zr을 포함하는 합금의 각 합금원소는 15 내지 25 원자%로 포함될 수 있다.

- [0039] 고엔트로피 합금 중 TiTaNbMoZr 합금은 상온에서 약 1390Mpa의 높은 압축 항복강도를 가지고 있다. 하지만 최대 900℃에서 구조적 안정성과 최대 720℃에서 열 안정성을 유지하며 열팽창계수가 매우 크고 고온에서 Mo의 승화로 인해 내산화성이 매우 약해 고온 환경에서 사용하기 위해서는 코팅이 반드시 필요하다.
- [0040] 상기 보론(B) 코팅층은 보론(B)을 함유한 코팅층이며 금속 원소와 보론(B)의 화합물층일 수 있다. XB_2 형성을 형성할 수 있으며, $X=Ti, Ta, Nb, Mo, Zr$ 이다.
- [0041] 상기 1차 분말은 보론(B) 10 ~ 30 중량%, 활성화제 0.05 ~ 10 중량% 및 소결방지제 65 ~ 85 중량%를 포함할 수 있으며 더 바람직하게는 보론(B) 15 ~ 25 중량%, 활성화제 2 ~ 8 중량% 및 소결방지제 70 ~ 80 중량%를 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 보론(B)은 1차 분말 전체 중량 중 10 ~ 30 중량%를 사용하는 것이 좋다. 10 중량% 미만이면 사용량이 적어 코팅층이 형성되기 어려우며, 30 중량%를 초과하는 경우 코팅층이 너무 두껍게 형성될 수 있어 경제성이 떨어진다. 더 바람직하게는 15 ~ 25 중량%를 사용하는 것이 좋다.
- [0043] 상기 활성화제는 플루오르소듐(NaF)이 바람직하며 1차 분말 전체 중량 중 0.05 ~ 10 중량%를 사용하는 것이 좋다. 상기 활성화제는 팩(pack) 내에서 반응에 참여하는 가스의 압력을 결정하는 것으로 0.05 중량% 미만 또는 10 중량% 초과시 코팅층이 불균일하게 생성될 수 있어 고엔트로피 합금의 내산화성을 증가시키는 효과를 가질 수 없다. 더 바람직하게는 2 ~ 8 중량%를 사용하는 것이 좋다.
- [0044] 상기 소결방지제는 산화알루미늄(Al_2O_3)이 바람직하다. 1차 분말 전체 중량 중 75 ~ 85 중량%를 사용하는 것이 좋다. 상기 소결방지제를 75 중량% 미만 또는 85 중량% 초과시 투입되는 보론(B)의 양이 너무 작거나 많아져 보론(B) 코팅층이 형성되지 않거나 필요 이상으로 두껍게 코팅이 된다. 더 바람직하게는 70 ~ 80 중량%를 사용하는 것이 좋다.
- [0045] 상기 불활성 가스는 아르곤(Ar) 가스일 수 있으며, 상기 (a2) 단계는 900 ~ 1200℃ 온도에서 1 ~ 20h 시간 수행할 수 있다. 900℃ 미만이면 코팅층의 두께가 균일하지 않고 1200℃를 초과하면 금속의 수축률에 의해 문제가 될 수 있다.
- [0046] 상기 (b) 단계는, (b1) 팩(pack)에 실리콘(Si), 활성화제, 소결방지제로 이루어진 2차 분말 및 상기 보론(B) 코팅층이 형성된 금속 모재를 투입하는 단계 및 (b2) 상기 팩을 불활성 가스 분위기에서 가열하여 상기 보론(B) 코팅층 위에 실리콘(Si)을 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 보론(B) 코팅층 위에 실리콘(Si)을 코팅하는 경우, 상기 보론(B) 코팅층(일례로 XB_2) 위에 $X-Si-B$ 층(T_2 , B, Si 및 합금원소들이 포함된 B-rich층), 실리콘 화합물층(XSi_2 층), 중간확산층(interdiffusion, XSi_2 층보다 Si 함량이 적은 Si의 화합물, Mo_3Si, Mo_5Si_3)이 형성될 수 있다.
- [0048] 상기 2차 분말은 실리콘(Si) 10 ~ 40 중량%, 활성화제 0.05 ~ 10 중량% 및 소결방지제 55 ~ 85 중량%를 포함할 수 있으며 더 바람직하게는 실리콘(Si) 25 ~ 35 중량%, 활성화제 2 ~ 8 중량% 및 소결방지제 60 ~ 70 중량%를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 실리콘(Si)은 2차 분말 전체 중량 중 10 ~ 40 중량%를 사용하는 것이 좋으며, 10 중량% 미만이면 사용량이 적어 코팅이 형성되기 어려우며, 40 중량%를 초과하는 경우 코팅이 너무 두껍게 형성될 수 있어 경제성이 떨어진다. 더 바람직하게는 25 ~ 35 중량%를 사용하는 것이 좋다.
- [0050] 상기 활성화제는 플루오르소듐(NaF)이 바람직하며 2차 분말 전체 중량 중 0.05 ~ 10 중량%를 사용하는 것이 좋다. 상기 활성화제는 팩(pack) 내에서 반응에 참여하는 가스의 압력을 결정하는 것으로 0.05 중량% 미만 또는 10 중량% 초과시 코팅이 불균일하게 생성될 수 있어 고엔트로피 합금의 내산화성을 증가시키는 효과를 가질 수 없다. 더 바람직하게는 2 ~ 8 중량%를 사용하는 것이 좋다.
- [0051] 상기 소결방지제는 산화알루미늄(Al_2O_3)이 바람직하며 2차 분말 전체 중량 중 55 ~ 85 중량%를 사용하는 것이 좋다. 상기 소결방지제를 55 중량% 미만 또는 85 중량% 초과시 투입되는 실리콘(Si)의 양이 너무 작거나 많아져 실리콘(Si) 코팅이 형성되지 않거나 필요 이상으로 두껍게 코팅이 된다. 더 바람직하게는 60 ~ 70 중량%를 사용

하는 것이 좋다.

- [0052] 상기 불활성 가스는 아르곤(Ar) 가스일 수 있으며, (b2) 단계는 900 ~ 1200℃ 온도에서 1 ~ 48h 시간 수행할 수 있다. 900℃ 미만이면 코팅의 두께가 균일하지 않고 1200℃를 초과하면 금속의 수축률에 의해 문제가 될 수 있다. 수행 시간은 수행 온도에 따라 정해질 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 보론(B) 및 실리콘(Si)이 이중 코팅된 금속 부품은 상기 팩 세멘테이션을 이용한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법으로 제조될 수 있다.
- [0054] 상기 보론(B) 및 실리콘(Si)이 이중 코팅된 금속 부품은 금속 모재, 실리콘(Si) 화합물층 및 상기 실리콘(Si) 화합물층 위에 형성되며, 보론(B), 실리콘(Si) 및 상기 금속 모재의 합금원소가 포함된 보론(B) 리치(B-rich)층을 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 실리콘(Si) 화합물 층은 XSi_2 일 수 있으며, $X=Ti, Ta, Nb, Mo, Zr$ 이다. 상기 보론(B) 리치(B-rich)층은 $XSib(T2)$ 일 수 있으며, $X=Ti, Ta, Nb, Mo, Zr$ 이다. 일 예시로 $XSiB_2$ 일 수 있다.
- [0056] 상기 금속 부품은 800℃ 이상의 고온 산화 과정에서 상기 보론(B) 리치(B-rich)층 위에 SiO_2 가 형성될 수 있다. 고온 산화 과정에서 보론(B) 및 실리콘(Si)이 이중 코팅된 금속 부품 표면에 SiO_2 가 생성되어 최종적으로 고온 산화 후 SiO_2 /보론(B) 리치(B-rich)층(T2)/ Si 화합물층(XSi_2)/모재로 이루어진 3중 보호층이 형성을 통해 Mo의 산화를 차단하여 산화로 인한 기계적 성질의 약화를 방지할 수 있다.
- [0057] 상기 금속 모재는 Ti, Ta, Nb, Mo, 및 Zr을 포함하는 고엔트로피 합금일 수 있으며, 상기 부품은 가스 터빈 블레이드 또는 가스 터빈 베인일 수 있다. 본 발명은 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅층의 제조방법으로 고엔트로피 합금의 고온 내산화성을 개선하여 고온·산화 환경에 노출되는 부품의 재료로 사용될 수 있다.
- [0058] 이하, 본 발명의 제조에 및 실험예를 기재한다. 그러나, 이들 제조에 및 실험예는 본 발명의 구성 및 효과를 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아님을 명시한다.
- [0059] 1. 합금제조방법
- [0060] 도 2(a)는 합금 제조에 사용된 아크 용해로 사진이고 도 2(b)합금 제조 모식도이다. TiTaNbMoZr 합금은 Ti, Ta, Nb, Mo, Zr 벌크를 각각 20at% 비율로 측정하여 아크 용해로를 사용하여 제조되었다. 측정된 각 원소를 구리 몰드에 담은 뒤 진공 후 Ar 분위기에서 용융되었으며 각 원소들의 균질화를 위해 5번 재용융되었다. 제조된 합금은 와이어 커팅을 통해 6 x 6 x 3.5 mm 크기로 절단되었다.
- [0061] 2. 코팅 방법
- [0062] TiTaNbMoZr 합금의 취약한 내산화성을 보완하고 코팅원에 따른 내산화성 강화 효과를 확인하기 위해 팩 세멘테이션 코팅법을 사용하여 Si 코팅, Si 및 Al 동시 코팅, Si 및 B 동시 코팅, 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅을 진행한 후 1300℃ 온도에서 정적산화시험을 진행하였다. 절단된 합금은 팩 세멘테이션 코팅법을 사용하고 코팅에 사용된 분말은 코팅원 (B, Si, Al), 활성화제(NaF), 소결방지제(Al_2O_3)를 사용하였다. 특정한 비율로 제조된 분말을 합금과 함께 알루미늄 도가니에 넣고 세라믹 본드로 밀봉하여 24h 건조하였다. 건조된 알루미늄 도가니를 아르곤 분위기 하에 특정한 온도 및 시간으로 가열하여 팩 세멘테이션 코팅을 진행하였다.
- [0063] 2-1 Si 코팅 (실패 사례)
- [0064] 도 3은 1100℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 코팅한 후 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이다. Si 코팅은 합금에 $Si : Al_2O_3 : NaF = 30 : 65 : 5$ (wt%) 비율로 1100℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 코팅하였다. 이를 통해 합금의 표면에 XSi_2 가 형성된 것으로 사료 된다. 하지만 1300℃ 온도에서 10h 동안 가열 시 합금은 산화되었으며 외관을 유지하지 못했다.
- [0065] 2-2 Si 및 Al 동시 코팅 (실패 사례)
- [0066] 도 4는 1000℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 및 Al 동시 코팅한 후 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이다. Si 및 Al 코팅은 합금에 $Si : Al : Al_2O_3 : NaF = 15 : 15 : 65 : 5$ 비율로 1000℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 및 Al 동시 코팅하였다. 이를 통해 합금의 표면에 $XSi_2 + Aluminide$ 가 형성된 것으로 사료 된다. 하지만 1300℃ 온도에서 10h 동안 가열 시 합금은 산화되었으며 외관을 유지하지 못했다.

- [0067] 2-3 Si 및 B 동시 코팅 (실패 사례)
- [0068] 도 5는 1100℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 및 B의 비율이 29.2 : 0.8로 동시 코팅한 후 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이다. 합금에 Si : B : Al₂O₃ : NaF = 29.2 : 0.8 : 12.5 : 70 : 5 비율로 1100℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 및 B 동시 코팅하였다. 이를 통해 합금의 표면에 XSi₂ + T2(X₅SiB₂)가 형성된 것으로 사료 된다. 하지만 1300℃ 온도에서 10h 동안 가열 시 합금은 산화되었으며 외관을 유지하지 못했다. 그러나 도 3의 Si 코팅, 도 4의 Si 및 Al 동시 코팅된 합금과 비교하여 상대적으로 합금의 훼손이 덜 했으며 일부분만 외관을 유지하지 못하였다.
- [0069] 도 6은 1100℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 및 B의 비율이 12.5 : 12.5로 코팅한 후 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이다. 합금에 Si : B : Al₂O₃ : NaF = 12.5 : 12.5 : 70 : 5 비율로 900℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 및 B 동시 코팅된 합금에서도 동일한 결과를 얻었으며, 이는 코팅원으로 B 사용하여 T2를 형성해 치밀한 산화 보호층을 만들기 때문으로 사료 된다. 이를 통해 T2가 이 합금의 내산화성 강화에 적합한 것으로 예상되며 치밀한 T2 상을 만들기 위해 B과 Si 코팅을 분리하여 코팅을 진행하였다.
- [0070] 2-4 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅 (성공사례)
- [0071] 도 8(a)는 1100℃ 온도에서 10h 동안 아르곤 분위기 하에 B 코팅한 다음 1100℃ 온도에서 10h 동안 Si 코팅한 후 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이고, 도 8(b)는 코팅을 하지 않고 1300℃ 온도에서 10h 동안 산화된 합금의 사진이다.
- [0072] 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅의 경우 1차 코팅으로 B : NaF : Al₂O₃ = 20 : 5 : 75 비율로 섞인 분말을 사용하여 1100℃ 온도에서 10h 동안 아르곤 분위기 하에 B 코팅하였다. 2차 코팅은 1차 코팅된 합금을 Si : NaF : Al₂O₃ = 30 : 5 : 65 비율로 섞인 분말을 사용하여 1100℃ 온도에서 24h 동안 아르곤 분위기 하에 Si 코팅하였다. 1, 2차 코팅된 합금은 1300℃ 온도에서 10h 동안 정적산화시험을 진행하였으며 as-cast 합금 또한 동일한 온도, 시간 동안 정적산화시험을 진행하여 두 합금을 비교 분석하였다.
- [0073] 분석 결과 도 8(a) 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금은 산화로 인해 손상되지 않고 외관을 유지하여 내산화성 강화에 유의미한 효과가 있는 결과를 얻었다. 하지만 도 8(b) As-cast 합금은 산화로 인해 외관을 유지하지 못하고 팽창되어 완전히 손상되었다. 이는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅을 통하여 완벽한 T2층을 형성하여 O가 합금 내부로 깊숙이 침입하는 것을 방지하는 것으로 사료 된다.
- [0074] 이러한 산화 보호 효과는 TiTaNbMoZr 합금과 보론(B) 5 ~ 30 중량%, 플루오르소듐(NaF) 0.05 ~ 5 중량% 산화알루미늄(Al₂O₃) 70 ~ 90 중량%로 이루어진 분말을 투입하고 900 ~ 1200℃ 온도에서 1 ~ 20h 시간 팩 세멘테이션(pack cementation) 코팅을 수행하여 보론(B) 코팅층이 형성되고, 상기 보론(B) 코팅층 형성된 TiTaNbMoZr 합금과 실리콘(Si) 5 ~ 35 중량%, 활성화제 0.05 ~ 5 중량% 및 소결방지제 65 ~ 85 중량%로 이루어진 분말을 투입하고 900 ~ 1200℃ 온도에서 1 ~ 48h 시간 팩 세멘테이션(pack cementation) 코팅을 수행하여 실리콘(Si) 코팅층 형성된 경우 내산화성을 유지할 것으로 사료 된다.
- [0075] as-cast 합금과 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금의 분석은 분광분석법(XRD), 주사전자현미경(SEM)을 사용하였으며 특히 B의 경우 X선 에너지가 낮아 주사전자현미경을 통한 분석결과가 신뢰성이 부족하여 전자탐침미세분석(EPMA)을 사용하여 분석을 진행하였다.
- [0076] 3. 결과 및 고찰
- [0077] 도 9는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅 유무에 따른 TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 10h 산화 후 외관 사진 및 시간에 따른 Mass gain² 그래프이다.
- [0078] as-cast 합금은 산화 시간이 증가함에 따라 mass gain²이 3187.7 ~ 3943.8 (mg²/cm⁴)까지 크게 증가하였으며 5h 이후로는 합금이 모두 산화되어 mass gain²이 크게 변하지 않았다. 또한 합금의 외관도 산화 시간이 증가함에 따라 크게 팽창하여 원래의 형태를 유지하지 못했으며 10h 합금의 경우 모두 산화되어 모재가 남아있지 않았다.
- [0079] 반면에 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금의 경우 mass gain²이 8.8 ~ 22.0 (mg²/cm⁴)까지 미세하게 증가하였으며 외관 또한 형태를 유지하고 산화 전 외관과 크게 달라지지 않아 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅이

TiTaNbMoZr 합금의 내산화성 강화에 효과가 있다고 사료 된다.

- [0080] 도 10은 as-cast 합금의 BSE 이미지이다. 밝은 부분과 어두운 부분이 확인된다. 두 부분에 대한 EDS 분석결과 밝은 부분은 Ti, Zr, Nb, Mo, Ta이 각각 14.23%, 16.59%, 22.36%, 21.69%, 22.13%(at%)로 상대적으로 무거운 Nb, Mo, Ta가 주로 포함되어있으며 어두운 부분은 22.26%, 36.29%, 16.02%, 15.38%로 상대적으로 가벼운 Ti, Zr이 주로 포함되어있다.
- [0081] 도 11은 as-cast TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 1h 정적산화시험 후 (a) 표면 및 (b) 단면의 BSE 이미지이다. 1300℃ 온도에서 10h 정적산화시험을 진행한 as-cast 합금의 경우 모재가 모두 산화되어 정확한 산화 거동을 확인하고자 1300℃ 온도에서 1h 정적산화시험을 진행한 as-cast 합금을 사용하여 분석하였다.
- [0082] 1300℃ 온도에서 1h 정적산화시험을 진행한 합금의 표면 EDS 분석결과 O, Ti, Ta이 각각 70.23%, 13.69%, 16.08%로 확인되었으며 Mo, Nb는 검출되지 않았다. 이는 Mo, Nb이 각각 MoO₃, Nb₂O₅ 산화 후 승화가 발생한 것으로 사료 되며 단면의 EDS 분석결과 Mo이 없는 1185 μm 두께의 두꺼운 Mo-free층이 존재한다. 산화를 통해 생성된 Mo-free층으로 인해 기계적 특징이 약화 되어 본래의 우수한 기계적 성질을 잃어버리게 된다.
- [0083] 도 12는 1차 B 코팅된 TiTaNbMoZr 합금 (a) 표면 및 (b) 단면의 SEM BSE 이미지이다. 표면은 합금의 어두운 부분에 균열이 발생하였으며 균열을 통해 균열 주위는 B이 쉽게 확산하는 것으로 사료 된다. 단면은 XB₂(X=Ti, Zr, Nb, Mo, Ta)가 확인되었으며 균열이 발생한 어두운 부분은 B이 깊게 확산된 것을 확인할 수 있다. 이러한 XB₂층은 14.8 μm의 두께를 가지고 있다. B의 경우 약한 X-선 에너지 때문에 EDS 분석의 신뢰성이 낮아 EPMA 분석을 진행하였다.
- [0084] 도 13은 B 코팅된 TiTaNbMoZr 합금 단면의 EPMA mapping 분석결과이다. XB₂층이 형성되었으며 어두운 부분을 통해 B이 깊숙이 침입한 것을 확인할 수 있다. 또한 Spectrum 1에서 B, Ti, Zr, Nb, Mo, Ta이 각각 58.40%, 10.54%, 4.57%, 9.50%, 6.72%, 10.26%로 확인되어 XB₂가 형성된 것으로 사료 된다.
- [0085] 도 14는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 TiTaNbMoZr 합금 (a) 표면 및 (b) 단면의 SEM BSE 이미지이다. 표면은 B 코팅 시 발생한 균열이 그대로 남아있으며 단면의 경우 T₂/XSi₂/Interdiffusion이 형성되었다. T₂, XSi₂, Interdiffusion의 각 층의 두께는 31.7 μm, 37.6 μm, 32.1 μm로 B 코팅 시 B이 존재하는 XB₂층이 14.8μm에서 31.7μm으로 증가하였다. 이는 Si 코팅 시 코팅 시 생성된 BX₂가 Si와 반응하여 T₂ 상이 형성된 것으로 사료 된다. 또한 Si이 합금 내부에 더 깊게 확산되어 B이 없는 XSi₂층을 형성하였다.
- [0086] 이는 도 15 EPMA 분석을 통하여 정확하게 확인할 수 있다. 도 15는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 TiTaNbMoZr 합금의 EPMA mapping 이미지이다. B-rich층은 다량의 B과 Si 및 합금 원소들이 포함되어있으며 Spectrum 1은 B, Si, Ti, Zr, Nb, Mo, Ta이 각각 48.86%, 20.23%, 11.05%, 6.38%, 5.61%, 1.75%, 6.12%로 T₂상이 형성된 것으로 예상되며 Spectrum 2는 Si, Ti, Zr, Nb, Mo, Ta이 각각 63.705, 8.59%, 6.51%, 6.47%, 7.38%, 7.35%로 XSi₂가 형성된 것으로 사료 된다.
- [0087] 도 16은 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 10h 정적산화시험 후 (a) 표면 및 (b) 단면의 SEM BSE 이미지이다. 표면에는 SiO₂ 및 제외한 합금 원소의 산화물이 확인되었으며 단면에는 SiO₂/T₂/XSi₂을 확인할 수 있다. 산화 전 존재하던 Interdiffusion층 사라졌으며 T₂, XSi₂의 Si가 산화되어 합금 표면에 SiO₂층을 형성한 것으로 사료 된다.
- [0088] 이때 형성된 SiO₂는 as-cast 합금의 산화층과 비교하여 얇으며 이는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅이 O를 차단하여 합금의 내산화성을 강화한 것으로 사료 된다. 또한 T₂/XSi₂의 두께가 산화 전과 비교하여 약 12.4 μm 정도 소실되었으며 이는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금이 1300℃ 산화 분위기에서 10h보다 더 장시간 노출되어도 형태를 유지하고 산화를 견딜 것으로 사료 된다.
- [0089] 이는 도 17 EPMA 분석을 통하여 정확하게 확인할 수 있다. 도 17은 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 10h 정적산화시험 후 EPMA mapping 이미지이다. 표 1은 도 17의 Spectrum에 대한 조성으로 Spectrum 1에서 O와 Si가 각각 60.77%, 30.03%로 분석되어 전형적인 SiO₂층으로 확인된다. 또한 Spectrum 2은 B이 41.56%, Si 11.49%로 확인되었으며 이는 T₁(XSi₃)의 Si 원자 2개가 B으로 치환된 형태인 T₂상으로 사료

된다. Spectrum 3는 Si이 34.23%로 모재 원소와 결합한 Sillicide이며 XSi_2 로 예상된다.

[0090] 또한 Mo mapping 이미지를 통해 Mo이 고온에서 산화로 인해 승화되지 않고 보호된 것을 확인할 수 있다. 이는 $\text{SiO}_2/\text{T2}/\text{XSi}_2$ 층으로 이루어진 치밀한 3중 보호층으로 인해 O의 침입을 막아 Mo이 MoO_3 로 산화되는 것을 방지하여 고온에서 MoO_3 가 승화되는 것을 차단한 것으로 사료 된다.

[0091] 표 1은 도 17의 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 TiTaNbMoZr 합금 Spectrum에 대한 조성을 나타낸 표이다.

표 1

[0092]

-	B	O	Si	Ti	Zr	Nb	Mo	Ta
Spectrum 1	0.84	60.77	30.03	0.69	0.54	1.02	4.80	1.31
Spectrum 2	41.56	13.36	11.49	9.35	8.88	5.29	4.78	5.31
Spectrum 3	-	2.78	34.23	10.82	4.84	15.07	15.03	17.24

[0093] 도 18은 as-cast TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 1h 산화 후 Mo의 SEM EDS Mapping 이미지이고, 도 19는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 TiTaNbMoZr 합금의 1300℃ 온도에서 10h 산화 후 Mo의 SEM EDS Mapping 이미지이다. 도 18과 도 19를 통해 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅 유무에 따른 산화 후 Mo의 SEM EDS Mapping을 비교하였다. 그 결과 도 18의 as-cast 합금의 Mo mapping 이미지의 경우 (빨간색 사각형 부분) 모재 부분에서만 Mo를 확인할 수 있고 산화된 구역은 Mo이 확인되지 않았다.

[0094] 반면에 도 19의 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금의 Mo mapping 이미지의 경우 SiO_2 내부의 모든 부분에서 Mo를 확인할 수 있다. 또한 산화층의 두께도 as-cast 합금은 1185 μm 로 매우 조대한 반면 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금의 산화층은 25.2 μm 로 as-cast 합금에 비해 극히 미세하게 생성되었다. 추가로 as-cast 합금의 EDS Mapping은 1300℃에서 1h 동안 산화된 결과이고 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금의 EDS Mapping은 1300℃에서 10h 동안 산화된 결과이다. 이는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금이 동일 온도에서 as-cast 합금보다 10배 긴 시간 동안 고온 산화분위기에 노출되었음에도 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅의 우수한 내산화성 강화 효과를 통해 모재가 산화되지 않은 것으로 사료 된다.

[0095] 도 20은 (a) as-cast 합금, (b) B 코팅된 합금, (c) 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금에 대한 XRD 분석결과이다. (a) as-cast 합금의 경우 문헌과 동일한 peak를 얻었으며 (b) B 코팅된 합금은 ZrB_2 , NbB_2 , TiB_2 등 XB_2 의 peak가 확인되었다. 또한 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅 후에는 Mo_5SiB_2 와 같은 T2와 XB_2 및 XSi_2 의 peak를 확인할 수 있다. 이는 T2로 상변태가 되지 않은 XB_2 와 내부의 XSi_2 의 peak가 검출된 것으로 사료 된다.

[0096] 도 21은 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금의 정적산화시험 과정에 따른 변화를 나타낸 모식도이다. 합금에 B 코팅 시 XB_2 가 형성되며 B 코팅된 합금을 Si 코팅 시 새로운 T2가 형성되며 T2 아래에 XSi_2 가 형성된다. 즉, 1차 B 코팅 2차 Si 코팅이 모두 완료되면 합금 표면에 T2/ XSi_2 /Interdiffusion 순서로 코팅층이 형성된다. 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금을 1300℃ 온도에서 10h 정적산화시험을 진행하면 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅 합금 표면에 SiO_2 가 생성되어 최종적으로 $\text{SiO}_2/\text{T2}/\text{XSi}_2$ 로 이루어진 3중 보호층이 형성을 통해 Mo의 산화를 차단하여 산화로 인한 기계적 성질의 약화를 방지하는 것으로 사료 된다.

[0097] 본 발명에 따른 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅을 적용한 TiTaNbMoZr 합금을 1300℃의 온도에서 정적산화시험을 진행해 코팅 유무에 따른 산화 거동을 비교하고 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅의 내산화성 강화 효과를 확인하였다.

[0098] as-cast 합금의 경우 1300℃ 온도에서 합금이 모두 산화되어 외관을 유지하지 못하였으나 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금의 경우 1300℃ 온도에서 10h 동안 정적산화시험 후에도 외관을 유지하였다. 이는 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅 시 모재 표면에 형성된 T2, XSi_2 가 산화 시 SiO_2 를 생성하며 SiO_2 가 O의 합금 내부로 침입을 차단해 Mo가 MoO_3 로 산화 및 MoO_3 의 승화를 방지하는 것으로 사료 된다.

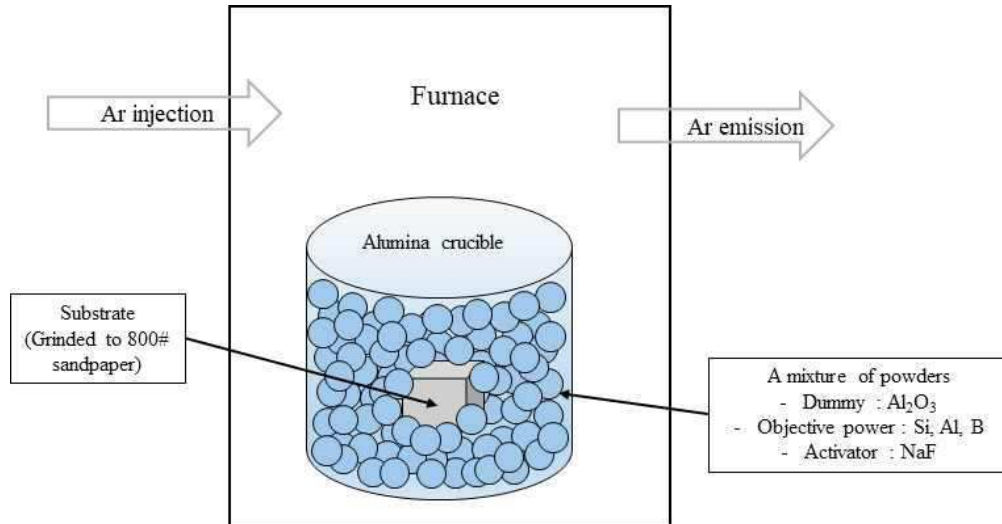
[0099] 실제로 Mass gain²을 비교 시 as-cast 합금은 3943.8(mg^2/cm^4) 증가한 반면 보론(B)-실리콘(Si) 이중 코팅된 합금은 22.0(mg^2/cm^4) 증가하여 산화로 인한 무게 변화가 매우 미세한 것으로 확인되었다. 보론(B)-실리콘(Si) 이

중 코팅을 통한 TiTaNbMoZr 합금의 내산화성 강화는 합금의 취약한 고온 내산화성을 보완하여 고온에서도 우수한 기계적 특징을 유지한다.

[0100] 따라서 본 발명은 고온·산화 분위기에 노출되는 항공기 및 우주 발사체의 터빈 블레이드 등의 모든 부품에 내산화성 향상을 위해 적용 및 응용될 수 있다.

도면

도면1

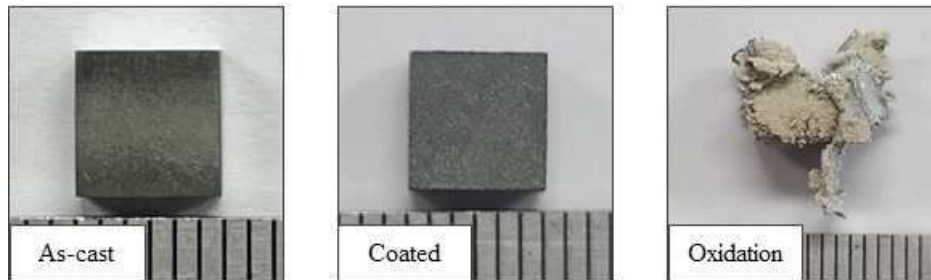


도면2



도면3

코팅 조건 : 1100°C 24 h Si /산화 조건: 1300 °C 10 h



Si : Al₂O₃ : NaF = 30 : 65 : 5 (wt%)

도면4

코팅 조건 : 1000°C 24 h Si + Al /산화 조건: 1300 °C 10 h



Si : Al : Al₂O₃ : NaF = 15 : 15 : 65 : 5 (wt%)

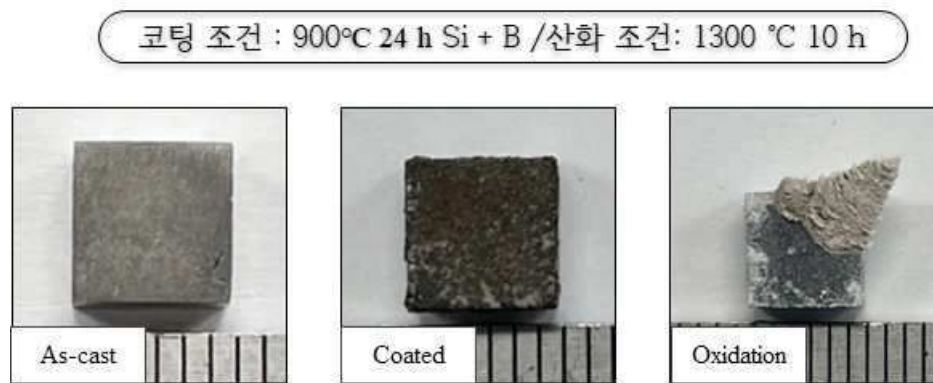
도면5

코팅 조건 : 1100°C 24 h Si + B /산화 조건: 1300 °C 10 h



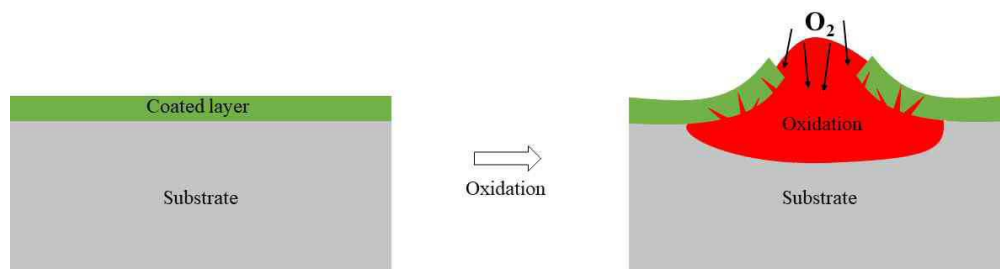
Si : B : Al₂O₃ : NaF = 29.2 : 0.8 : 12.5 : 70 : 5 (wt%)

도면6

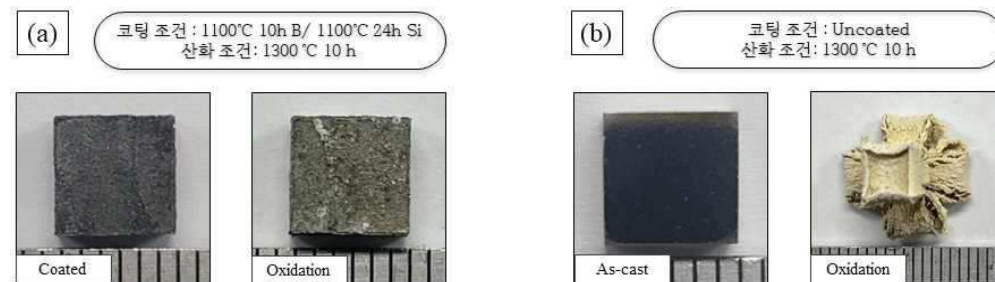


Si : B : Al_2O_3 : NaF = 12.5 : 12.5 : 70 : 5 (wt%)

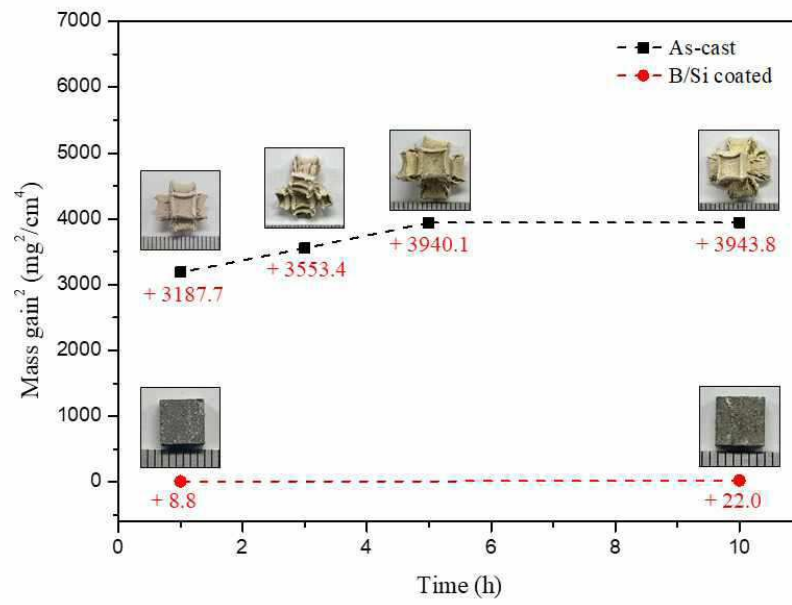
도면7



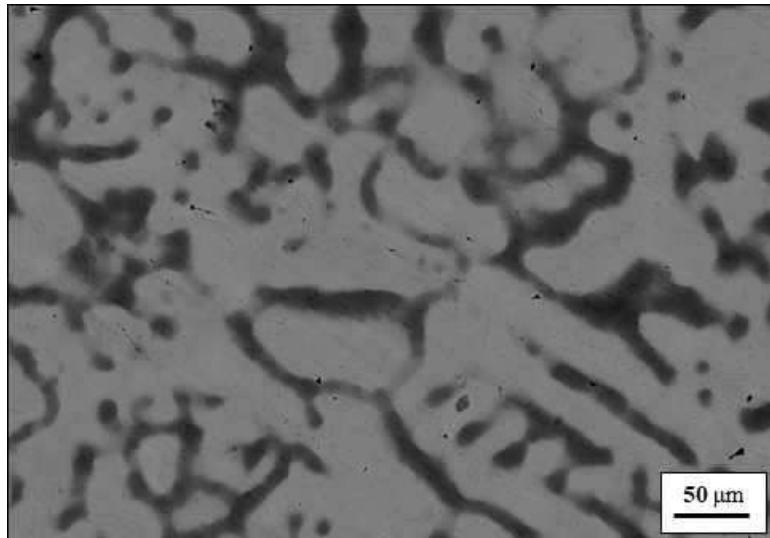
도면8



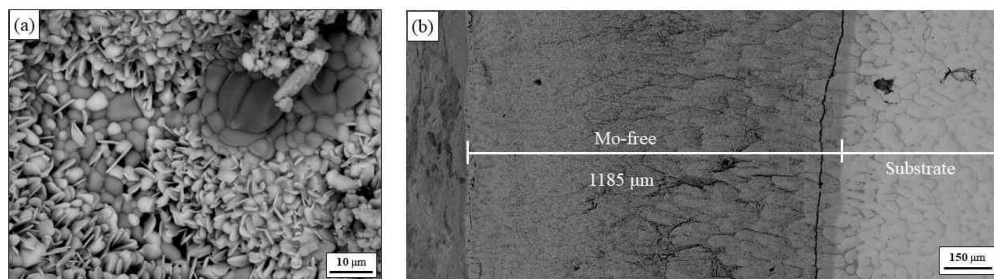
도면9



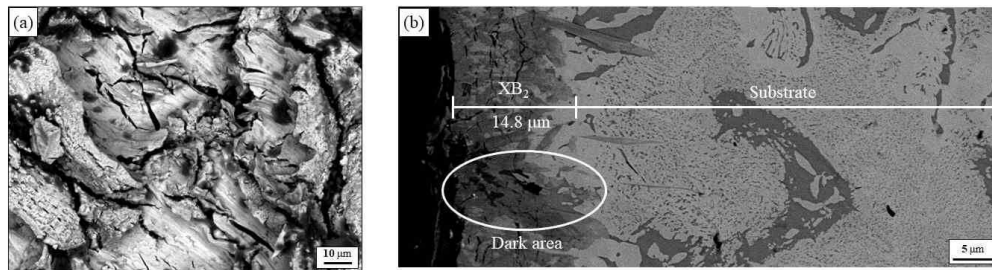
도면10



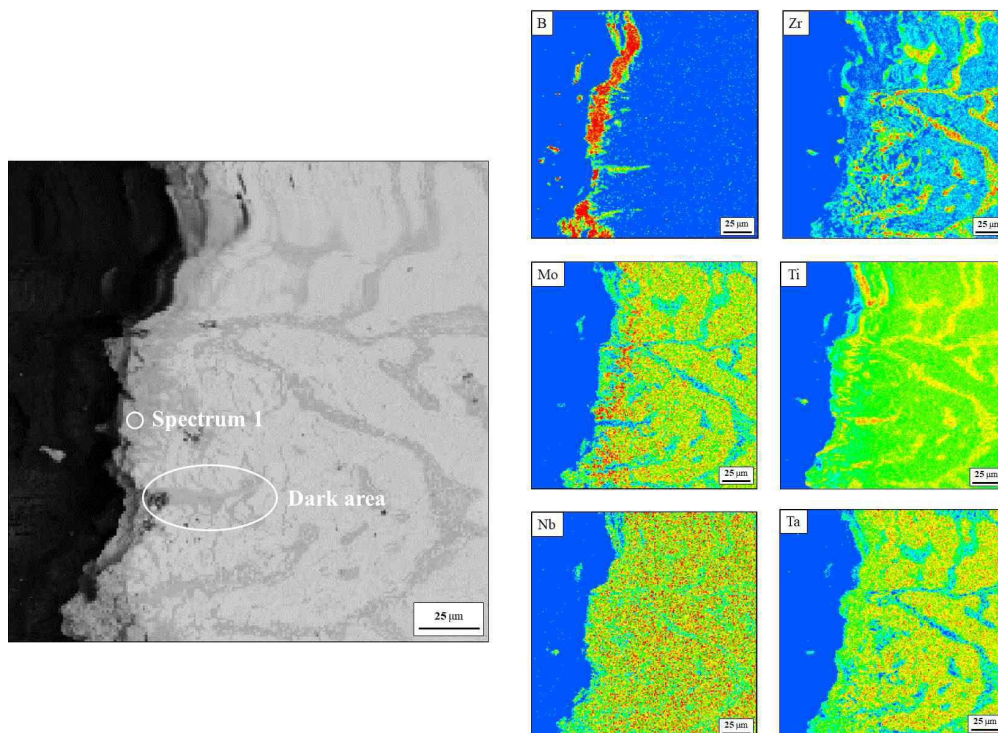
도면11



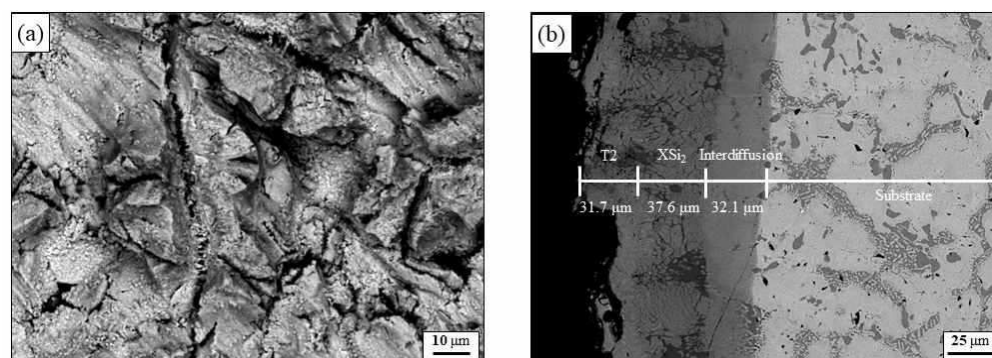
도면12



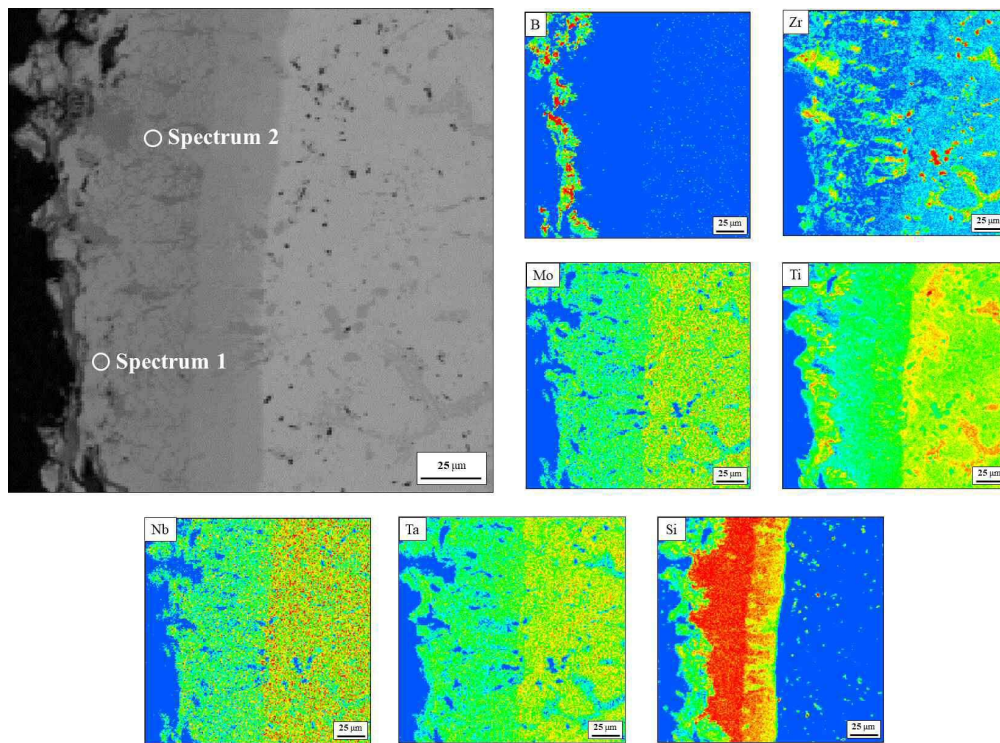
도면13



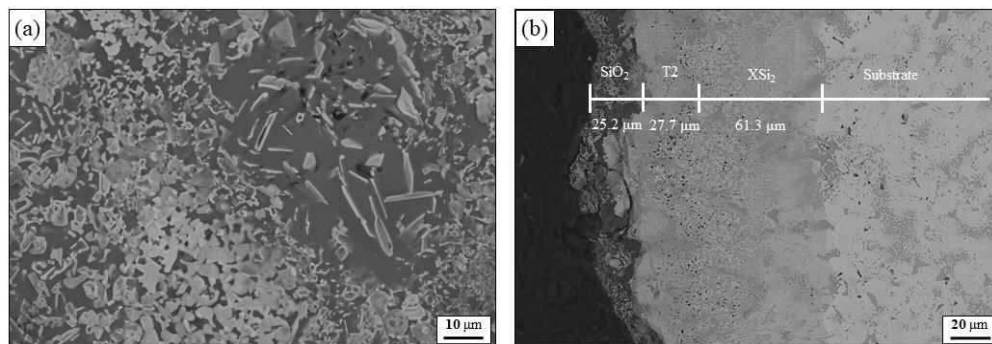
도면14



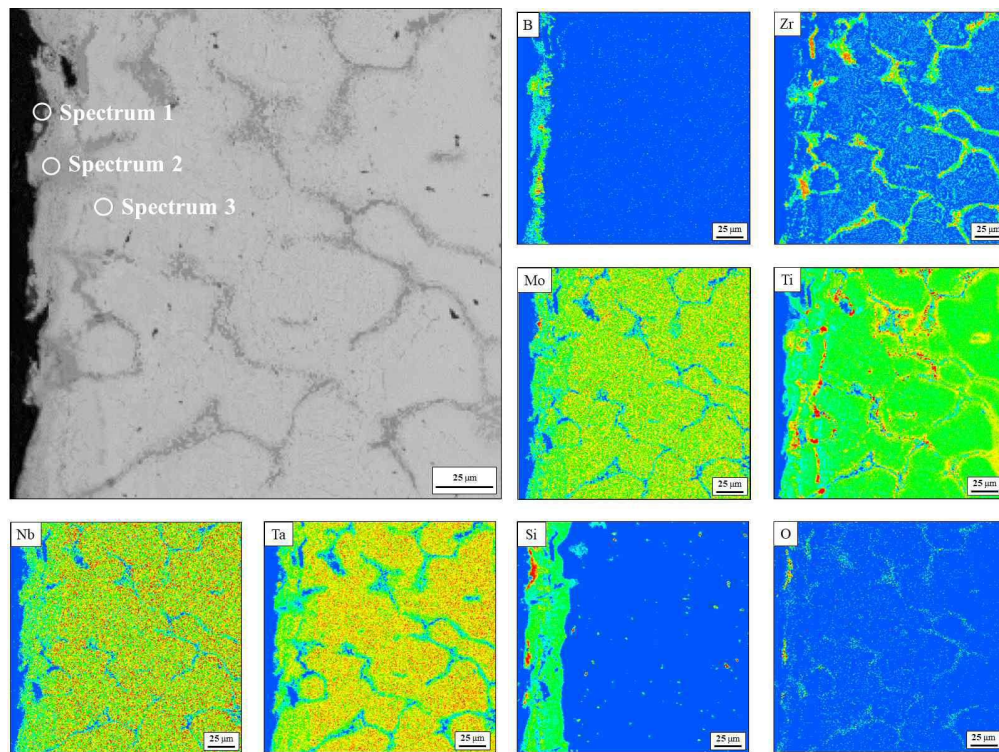
도면15



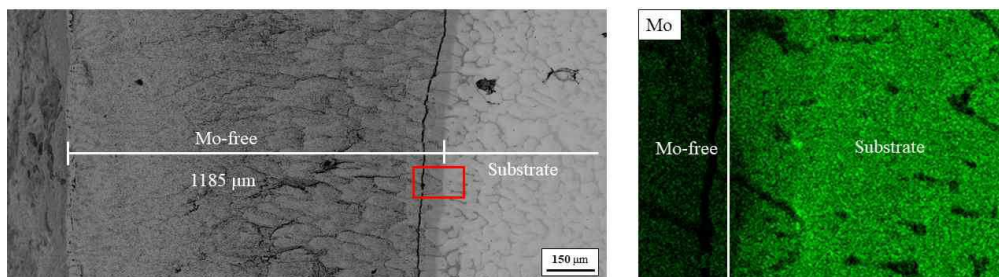
도면16



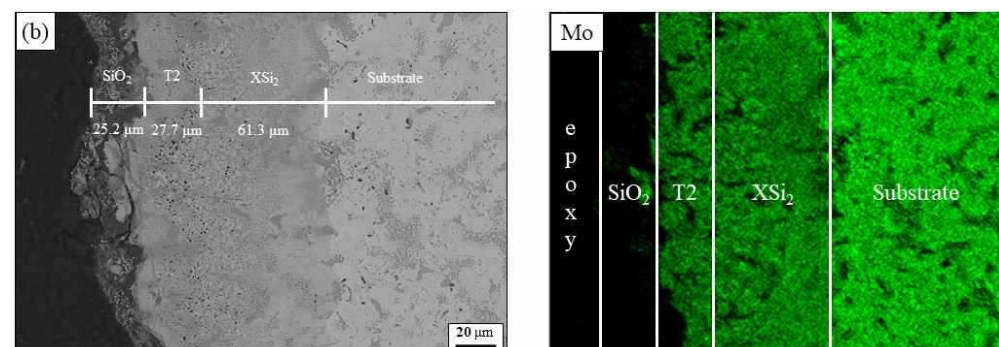
도면17



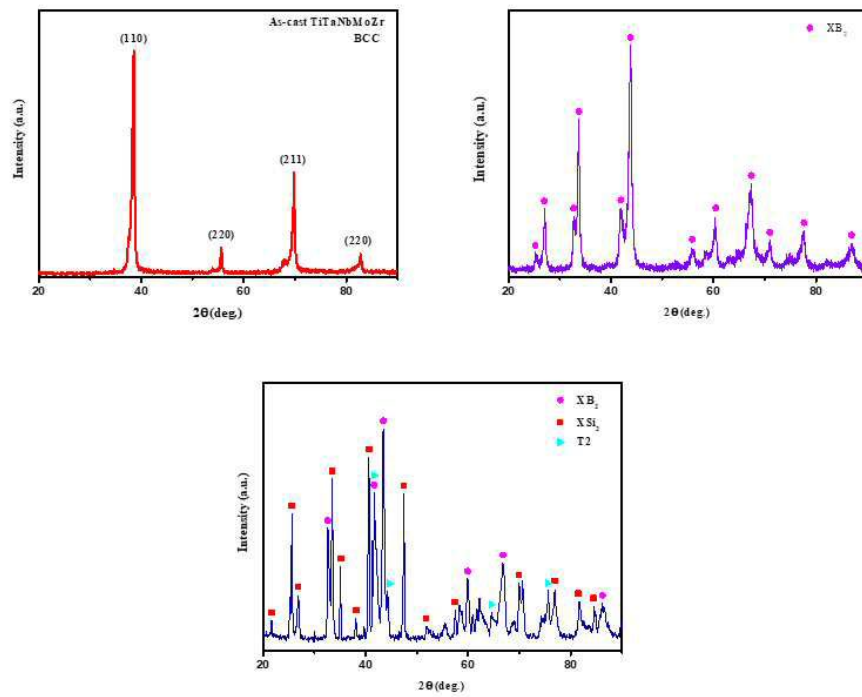
도면18



도면19



도면20



도면21

