



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월25일  
 (11) 등록번호 10-1168422  
 (24) 등록일자 2012년07월18일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)  
*B22F 3/10* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2003-0082081  
 (22) 출원일자 2003년11월19일  
 심사청구일자 2008년07월10일  
 (65) 공개번호 10-2004-0044167  
 (43) 공개일자 2004년05월27일  
 (30) 우선권주장

JP-P-2002-00336769 2002년11월20일 일본(JP)  
 (뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP05271900 A\*  
 JP2000094090 A\*  
 JP2000509102 A\*  
 JP2003082402 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
**신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤**  
 일본 도쿄도 지요다구 오떼마치 2조메 6방 1고  
 (72) 발명자  
**하마야, 노리아끼**  
 일본후꾸이깽다께후시기따고2조메1방5고신에쓰가  
 가꾸고교가부시끼가이샤다께후고죠내

**곤야, 마사루**

일본후꾸이깽다께후시기따고2조메1방5고신에쓰가  
 가꾸고교가부시끼가이샤다께후고죠내  
**야마모토, 노보루**

- (74) 대리인  
**구영창, 박보현, 김영, 김성완, 장수길**

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 배근태

(54) 발명의 명칭 내열성 피복 부재의 제조 방법

**(57) 요 약**

본 발명은 특히 진공, 불활성 분위기 또는 환원 분위기에서 분말 야금 금속, 서랫 또는 세라믹스를 소결 또는 열처리를 행할 때에 내열성, 내식성, 비반응성이 우수한 피복 부재 및 그의 제조 방법, 및 상기 피복 부재를 사용한 열처리 방법을 제공한다.

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00356171 2002년12월09일 일본(JP)

JP-P-2003-00089797 2003년03월28일 일본(JP)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

삭제

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

Mo, Ta, W, Zr 및 카본으로부터 선택되는 재질을 갖는 기재에 란탄족 원소 함유 산화물의 용사 피막을 형성하고, 계속해서 이 란탄족 원소 함유 산화물의 피막 표면을 아르곤/수소 플라즈마 불꽃에 의해 1200 내지 2000 °C의 고온에서 로스팅하여, 상기 피막의 표면 경도를 비커스 경도치로 150 HV 이상 3000 HV 이하로 형성하는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재의 제조 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 피막의 표면 조도가 중심선 평균 조도 Ra로 2  $\mu\text{m}$  이상 10  $\mu\text{m}$  이하인 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재의 제조 방법.

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

삭제

### 청구항 11

삭제

### 청구항 12

삭제

### 청구항 13

삭제

### 청구항 14

삭제

### 청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0001]

본 발명은 특히 진공, 불활성 분위기 또는 환원 분위기하에서 분말 야금 금속, 서멧 또는 세라믹스의 소결 또는 열처리를 행할 때에 사용되는 내열성 피복 부재 및 그의 제조 방법, 및 상기 부재를 사용한 금속 또는 세라믹스의 열처리 방법에 관한 것이다.

[0002]

일반적으로 분말 야금 제품은 주요 합금에 결합제(binder)상을 형성하는 분말을 혼합하고, 혼합물의 혼련, 가압 성형, 소결 및 후가공에 의해 제조된다. 여기서, 소결 공정은 소결이 진공 분위기 중이나 불활성 가스 분위기 중 1000 내지 1600 °C의 고온에서 행해진다.

[0003]

일반적인 초경 합금의 제조 과정에서는, 탄화텅스텐과 코발트, 탄화티탄, 탄화탄탈 등의 고용체를 분쇄 및 혼합한 후, 건조 및 조립 공정을 경유해서 조립 분말을 제조하고, 계속해서 프레스 성형을 행한다. 그 후, 탈락스, 예비 소결, 소결, 가공 등에 의해 초경 합금 제품을 제조한다.

[0004]

소결은 초경 합금의 액상 출현 온도 (WC-Co계의 삼원 공정(共晶) 온도는 1298 °C) 이상에서 행해진다. 통상은 1350 내지 1550 °C의 온도 범위이다. 소결에서 유의해야 할 것은, 목적으로 하는 탄소량을 정확하게 함유하는 초경 합금을 안정적으로 소결할 수 있도록 분위기를 제어해야 하는 것이다.

[0005]

초경 재료를 1500 °C 근방에서 소결하는 경우에는, 카본 등의 트레이 상에 탑재된 성형체 시료가 트레이와 반응한다는 문제가 있다. 카본이 시료에 침투하여 시료 강도의 저하를 초래하는, 소위 침탄 현상이 발생한다. 이러한 문제를 피하기 위해서, 트레이 재질을 선정하거나, 또는 트레이 표면부에 성형체 시료와 반응하지 않는 재료의 배리어층을 설치하는 수단이 채용되고 있다. 예를 들면, 초경 합금 재료의 소결의 경우, 지르코니아나 알루미나, 산화이트륨 등의 세라믹스 분말이 사용되고 있다. 종래에는 이러한 세라믹스 분말을 트레이 상에 산포하여 바탕(敷) 분말로서 사용하거나, 세라믹스 분말을 용제에 섞어 트레이 상에 스프레이 도포하거나, 점도가 높은 슬러리를 도포하거나, 또는 용사법 등에 의해 트레이 상에 치밀한 세라믹스 피막을 부착시킨 피막을 형성시키는 것이 행해지고 있다. 트레이 표면부에 이들의 산화물층, 소위 배리어층을 설치함으로써 시료와의 반응을 방지하였다.

[0006]

즉, 일반적으로 분말 야금이나 세라믹스 등의 제조 공정에 있어서, 소성 또는 소결 및 추가로 열처리라는 공정을 들 수 있다. 이 경우, 제품이 되는 시료를 트레이 상에 셋팅하지만, 트레이 재질과 제품이 반응하여 변형, 조성 변화, 불순물의 혼입에 의해 제품을 양호한 수율로 소성이나 소결을 할 수 없는 경우가 발생한다. 트레이와 제품의 반응을 방지하기 위해, 예를 들면 알루미나나 이트리아 등의 산화물 분말이나 질화알루미늄, 질화붕소 등의 질화물 분말을 바탕 분말로서 사용하거나, 또는 이들의 산화물 분말, 질화물 분말을 유기 용매와 혼합하고 슬러리화하여, 트레이 상에 도포하거나 분무함으로써 트레이 상에 피막을 형성하여 제품과의 반응을 방지한다. 그러나, 바탕 분말이나 슬러리 코팅 피막의 경우, 제품 주변에 바탕 분말이 부착되거나 피막이 기재로부터 박리되어 버려, 1회 또는 수회마다 동일한 도포 작업이 필요하게 된다.

[0007]

이러한 문제를 해결하기 위해서, 용사법 등에 의해 트레이 표면 상에 치밀한 용사 피막을 형성하는 것이 제안되어 있다(일본 특허 공표 2000-509102호 공보 참조). 보다 구체적으로, 초경 합금 또는 서멧의 물체를 흑연 트레이에 놓고 소결하는 경우, 20 중량% 이하의 ZrO<sub>2</sub>를 함유하는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 상당 체적량의 다른 내열산화물, 예를 들면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 이들의 조합물의 평균 두께 10 μm 이상의 커버층의 피막을 갖는 흑연 트레이를 사용하고 있다.

[0008]

그러나, 제품과의 반응 방지라는 점에서는 상기 방법이 효과적이지만, 반복적인 열 사이클에 의한 용사 피막과 트레이 기판 계면부의 열적 열화에 의해 피막이 용이하게 박리된다는 문제가 발생하는 경우가 있다. 반복적인 열 사이클에서 기판과 산화물 피막이 박리되지 않는 내열성, 내식성, 내구성, 및 비반응성이 있는 피막 부재가 요구되고 있다.

[0009]

즉, 이러한 배리어층을 형성하더라도 트레이와의 반응이 발생하고, 1, 2회의 소결에 의해 배리어층이 깨져 박리가 발생하였다. 피막이 박리됨으로 인해 카본 트레이와 시료와의 반응이 일어나기 용이해진다. 또한, 소결시에 피막이 박리되고 미세화되어 성형체 시료에 혼입될 우려가 생기기 때문에, 새로운 트레이를 사용하지 않으면 안된다.

[0010]

상기 이유로 인해 특히 소결용 트레이로서 사용하는 경우, 시료와 배리어층이 반응하지 않을 것, 및 배리어층과 트레이가 반응하지 않고 박리되지 않을 것이 요구되며, 분말 야금 제품을 소결하는 경우 반복 사용하더라도 시료와 배리어층이 반응하지 않고 배리어층과 트레이 기판이 박리되지 않는 고수명의 트레이 재료가 요구

되고 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0011] 본 발명은 특히 진공, 불활성 분위기 또는 환원 분위기하에서 분말 야금 금속, 서멧 또는 세라믹스를 소결 또는 열처리할 때에 내열성, 내식성, 비반응성이 우수한 피복 부재 및 그의 제조 방법, 및 상기 피복 부재를 사용한 열처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 발명의 구성 및 작용

[0012] 본 발명자들은 상기 목적 달성을 위해 예의 연구한 결과, Mo, Ta, W, Zr 또는 카본으로부터 선택되는 재질을 포함하는 기재에 희토류 원소 함유 산화물을 피복함으로써 얻어지는 내열성 피복 부재가 특히 진공, 불활성 분위기 또는 환원 분위기하에 분말 야금 금속, 서멧 또는 세라믹스의 소결 또는 열처리를 행할 때에 우수한 내열성, 내식성, 비반응성을 제공하고, 이 경우 희토류 원소 함유 산화물 표면층의 경도를 비커스 경도치로 50 HV 이상으로 함으로써 산화물 피복층의 기재와의 박리를 방지하고, 표면 조도를 중심선 평균 조도 Ra로 20  $\mu\text{m}$  이하로 함으로써 세라믹스의 소결 또는 열처리를 행할 때 제품의 변형을 방지할 수 있음을 본 발명에 이르러서야 발견하였다.

[0013] 또한, 기재의 선팽창 계수가  $4 \times 10^{-6}$  (1/K) 이상인 기재 상에 희토류 원소 함유 산화물을 피복함으로써 얻어지는 내열성 피복 부재가, 특히 진공, 불활성 분위기 또는 환원 분위기하에 분말 야금 금속, 서멧 또는 세라믹스의 소결 또는 열처리를 행할 때에 우수한 내열성, 반복적인 열 사이클에서 피막이 박리되기 어려운 내구성, 및 제품과의 비반응성을 제공하는 것도 본 발명에 이르러 발견하였다.

[0014] 또한, 내열성 기재 상에 란탄족 원소와 Al, B, Ga 등의 3B족 원소를 함유한 복합 산화물 등의, 하기 특정 피막을 피복함으로써 얻어지는 내열성 피복 부재가, 특히 진공, 불활성 분위기 또는 환원 분위기하에 분말 야금 금속, 서멧 또는 세라믹스의 소결 또는 열처리를 행할 때에 우수한 내열성, 반복적인 열 사이클에서 피막이 박리되기 어려운 내구성, 제품과의 비반응성, 및 고착 방지를 제공하는 것을 드이어 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

[0015] 따라서, 본 발명은

[0016] (1) Mo, Ta, W, Zr 및 카본으로부터 선택되는 재질을 갖는 기재가 희토류 원소 함유 산화물로 피복되어 있는 내열성 피복 부재로서, 상기 희토류 원소 함유 산화물 표면층의 경도는 비커스 경도치로 50 HV 이상인 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재,

[0017] (2) Mo, Ta, W, Zr 및 카본으로부터 선택되는 재질을 갖는 기재를 희토류 원소 함유 산화물로 피복하고, 계속해서 표면을 열처리하여 상기 희토류 원소 함유 산화물의 표면 경도를 비커스 경도치로 50 HV 이상으로 형성하는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재의 제조 방법,

[0018] (3) 금속 또는 세라믹스를 열처리할 때, (1)에 기재된 내열성 피복 부재에 상기 금속 또는 세라믹스를 탑재하여 열처리하는 것을 특징으로 하는 금속 또는 세라믹스의 열처리 방법

[0019] 을 제공하는 것이다.

[0020] 또한, 본 발명은 하기의 내열성 피복 부재를 제공한다.

[0021] (4) 선팽창 계수가  $4 \times 10^{-6}$  (1/K) 이상인 기재 상에 희토류 원소 함유 산화물이 피복되어 있는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재,

[0022] (5) (4)에 있어서, 피복층 중 희토류 원소 산화물이 80 중량% 이상이고, 다른 금속 산화물이 혼합 또는 화합 또는 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재,

[0023] (6) 선팽창 계수가  $4 \times 10^{-6}$  (1/K) 이상인 기재 상에 희토류 원소 산화물만이 피복되어 있는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재,

[0024] (7) (4) 내지 (6) 중 어느 한 항에 있어서, 희토류 원소 산화물의 조성이 Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Gd의 1종류 이상을 주성분으로 하는 희토류 원소의 산화물인 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재.

[0025] 또한, 본 발명은 하기의 내열성 피복 부재를 제공한다.

- [0026] (8) 금속, 카본, 또는 탄화물, 질화물 또는 산화물 세라믹스 기재 상에 란탄족 원소의 산화물 또는 Y, Zr, Al 또는 Si 원소의 산화물, 이들 산화물의 혼합물, 또는 이들 원소의 복합 산화물을 포함하는 중간 피복층이 형성되고, 이 중간 피복층 상에 란탄족 원소와 3B족 원소와의 복합 산화물을 포함하는 피복층이 더 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재,
- [0027] (9) 금속, 카본, 또는 탄화물, 질화물 또는 산화물 세라믹스 기재 상에 란탄족 원소의 산화물 또는 Y, Zr, Al 또는 Si 원소의 산화물, 이들 산화물의 혼합물, 또는 이들 원소의 복합 산화물을 포함하는 중간 피복층이 형성되고, 이 중간 피복층 상에 Y 원소 또는 Y 원소 및 란탄족 원소와 3B족 원소와의 복합 산화물을 포함하는 피복층이 더 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재,
- [0028] (10) 금속, 카본, 또는 탄화물, 질화물 또는 산화물 세라믹스 기재 상에 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 또는 B 원소의 금속, 탄화물 또는 질화물 중간 피복층이 형성되고, 이 중간 피복층 상에 란탄족 원소과 3B족 원소와의 복합 산화물을 포함하는 피복층이 더 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재,
- [0029] (11) 금속, 카본, 또는 탄화물, 질화물 또는 산화물 세라믹스 기재 상에 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 또는 B 원소의 금속, 탄화물 또는 질화물 중간 피복층이 형성되고, 이 중간 피복층 상에 Y 원소 또는 Y 원소 및 란탄족 원소과 3B족 원소와의 복합 산화물을 포함하는 피복층이 더 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재,
- [0030] (12) 금속, 카본, 또는 탄화물, 질화물 또는 산화물 세라믹스 기재 상에  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  또는 란탄족 산화물, 이들 산화물의 혼합물, 또는 Zr, Y, Al 또는 란탄족 원소의 복합 산화물과 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 또는 B 금속 원소를 함유하는 중간 피복층이 형성되고, 이 중간 피복층 상에 란탄족 원소와 3B족 원소와의 복합 산화물을 포함하는 피복층이 더 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재,
- [0031] (13) 금속, 카본, 또는 탄화물, 질화물 또는 산화물 세라믹스 기재 상에  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  또는 란탄족 산화물, 이들 산화물의 혼합물, 또는 Zr, Y, Al 또는 란탄족 원소의 복합 산화물과 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 또는 B 금속 원소를 함유하는 중간 피복층이 형성되고, 이 중간 피복층 상에 Y 원소 또는 Y 원소 및 란탄족 원소와 3B족 원소와의 복합 산화물을 포함하는 피복층이 더 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재,
- [0032] (14) (9), (11) 및 (13) 중 어느 한 항에 있어서, Y 원소와 3B족 원소와의 복합 산화물이  $Y_2O_3$ 을 80 중량% 이하 함유함과 동시에  $Al_2O_3$ 을 20 중량% 이상 함유하는 내열성 피복 부재,
- [0033] (15) 금속, 카본, 또는 탄화물, 질화물 또는 산화물 세라믹스 기재 상에 란탄족 원소의 산화물 또는 Y, Zr, Al 또는 Si 원소의 산화물, 이들 산화물의 혼합물, 또는 이들 원소의 복합 산화물을 포함하는 중간 피복층이 형성되고, 이 중간 피복층 상에 란탄족 원소, Al 원소 또는 Y 원소의 산화물 피복층이 더 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재,
- [0034] (16) 금속, 카본, 또는 탄화물, 질화물 또는 산화물 세라믹스 기재 상에 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 또는 B 원소의 금속, 탄화물 또는 질화물 중간 피복층이 형성되고, 이 중간 피복층 상에 Al 산화물 또는 란탄족 산화물 피복층이 더 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내열성 피복 부재.
- [0035] <발명의 상세한 설명>
- [0036] 본 발명의 제1 내열성 피복 부재는 Mo, Ta, W, Zr, 카본으로부터 선택되는 재질의 기재에 희토류 원소 함유 산화물을 피복한 것으로서, 특히 진공, 불활성 분위기 또는 환원 분위기하에서 제품이 되는 분말 야금 금속, 서랫 또는 세라믹스의 소결 또는 열처리를 행할 때 사용되지만, 제품이나 사용 온도나 사용 가스의 종류에 따라 기재 재질, 피복 산화물의 종류 및 이들의 조합을 변경하여 최적화하는 것이 권장된다.
- [0037] 이 경우, 본 발명의 모든 피복 부재는 특히 금속 용해 도가니나 각종 복합 산화물을 제조·소결하기 위한 치구로서 효과적이고, 예를 들면 세터(setter)(기초판), 갑발(匣鉢), 트레이, 소성 갑발, 금형이라는 부재 및 장치를 들 수 있다.
- [0038] 이들 분말 야금, 서랫, 세라믹스의 소결 또는 열처리에서 사용되는 내열성 및 내식성이 있는 부재를 형성하기 위한 기재로서, 제1 발명에서는 Mo, Ta, W, Zr, 카본으로부터 선택되는 재질로 형성된 기재를 사용한다.
- [0039] 여기서, 기재에 카본을 사용하는 경우에는, 카본 기재의 밀도를  $1.5 \text{ g/cm}^3$  이상, 보다 바람직하게는  $1.6 \text{ g/cm}^3$

이상, 더욱 바람직하게는  $1.7 \text{ g/cm}^3$  이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 카본의 진밀도는  $2.26 \text{ g/cm}^3$ 이다. 기재의 밀도가  $1.5 \text{ g/cm}^3$  미만이면 밀도가 작기 때문에 열충격에는 강하지만, 기공률이 높아져서 대기 중의 수분·탄산 가스를 흡착하기 쉽고, 진공하에서는 흡착된 수분·탄산 가스를 방출하는 경우가 있다.

[0040] 특히, YAG 등의 투광성 세라믹스를 소결하는 경우, 1500 내지 1800 °C에서 진공, 불활성 분위기 또는 약한 환원 분위기하에서 처리하지만, 이와 같이 고온으로 인해 기재 물질과 피복 산화물과의 반응 및 피복 산화물과 제품과의 반응이 발생하기 용이하므로, 기재 물질과 피복 산화물과의 반응 및 피복 산화물과 제품과의 반응이 모두 발생하기 어려운 조합을 선정하는 것이 중요하다. 특히 1500 °C 이상이 되면, Al이나 희토류 원소는 이를 열처리하는 경우, 기재에 카본을 사용하면 진공이나 환원 분위기에서는 탄화물이 되기 용이하므로, 이러한 조건하에서는 기재로서 Mo, Ta, W을 사용하고, 피복 산화물에 희토류 원소 산화물을 조합한 피막 형성 치구를 사용하는 것이 바람직하다.

[0041] 이 경우, 기재로서는 선팽창 계수가  $4 \times 10^{-6}$  (1/K) 이상인 기재가 바람직하다. 본 발명의 제2 내열성 피복 부재는 이러한 선팽창 계수를 갖는 기재를 희토류 원소 함유 산화물층으로 피복한 부재이다.

[0042] 즉, 이러한 분말 야금 금속, 서랫, 세라믹스의 소결 또는 열처리에서 사용되는 내열성, 내식성, 내구성이 있는 부재를 형성하기 위한 기재로서, 제2 발명에서는 선팽창 계수가  $4 \times 10^{-6}$  (1/K) 이상인 기재를 사용한다. 바람직하게는  $4 \times 10^{-6}$  내지  $50 \times 10^{-6}$  (1/K), 더욱 바람직하게는  $4 \times 10^{-6}$  내지  $20 \times 10^{-6}$  (1/K)의 기재를 사용한다. 여기서, 선팽창 계수는 일반적으로 알려져 있는 고체의 열팽창 계수로,  $\alpha = (1/L_0) \times (dL/dt)$ 에 의해 부여된다. 단,  $L_0$ 은 0 °C에서의 길이이고,  $L$ 은  $t$  °C에서의 길이이다. 또한, 본 발명의 선팽창 계수는 20 내지 100 °C에서의 평균 측정치를 의미한다.

[0043] 분말 야금 제품, 서랫이나 세라믹스 제품과의 반응을 방지하는 보호 피막으로서 유효한 희토류 원소 함유 산화물의 20 내지 400 °C에서의 선팽창 계수는 일반적으로  $4 \times 10^{-6}$  내지  $8 \times 10^{-6}$  (1/K)이다. 이러한 희토류 원소 함유 산화물을 용사법에 의해 기판 상에 피막을 형성한 경우, 기판의 선팽창 계수를 상기 희토류 원소 함유 산화물 피막의 선팽창 계수와 동등하거나 그 이상으로 하는 것이 중요하다. 그렇게 함으로써 열 사이클에 의해 박리가 발생하기 어려워진다. 일반적으로 용사법에서 말하는 앵커 효과력에 의한 것이다.

[0044] 피막보다 선팽창 계수가 높은 기재를 선택함으로써, 앵커 효과력을 높일 수가 있다. 단, 분말 야금 제품, 서랫이나 세라믹스 제품의 소성, 소결 온도, 열처리 온도나 분위기 등에 의해 기재의 용점, 분위기 내성 등의 문제가 있어, 사용되는 기재의 종류가 한정되는 경우가 있다.

[0045] 예를 들면, 일반적으로 1400 내지 1600 °C의 진공 분위기하에 사용되는 기재로서 카본을 들 수 있다. 카본 기재는 저밀도이기 때문에 경량이고 강도가 강하며, 가공성이 좋기 때문에 소성용 기판으로서 널리 사용되고 있다. 이 카본을 피복 산화물의 기재로서 사용하는 경우, 선팽창 계수가  $4 \times 10^{-6}$  (1/K) 이상인 기재를 사용하는 것이 바람직하다. 선팽창 계수가  $4 \times 10^{-6}$  (1/K) 미만인 경우에는 앵커 효과력이 약해지고, 1400 °C 이상의 고온에 있어서 열 사이클에 의해 용사 피막의 박리가 발생하기 쉬워지므로 바람직하지 않다.

[0046] 카본 기재의 선팽창 계수는 카본 기재의 밀도, 카본 기재를 구성하는 1차 입자의 입경이나 결정성과 밀접한 관계가 있고, 기재 밀도가 크더라도 그 기재를 구성하는 1차 입경이나 결정성의 차이에 의해서 열팽창률이 변화한다. 이로 인해, 단순히 고밀도의 카본 기재를 선정하더라도, 그의 선팽창 계수가  $4 \times 10^{-6}$  (1/K) 미만이면 앵커 효과력이 약해지고, 1400 °C 이상의 고온에 있어서 열 사이클에 의해 용사 피막의 박리가 발생하기 쉬워지므로 바람직하지 않다.

[0047] 또한, YAG 등의 투광성 세라믹스를 소결하는 경우에는, 1500 내지 1800 °C에서 진공, 불활성 분위기 또는 약한 환원 분위기하에서 처리하지만, 이와 같이 고온으로 인해 기재 물질과 피복 산화물과의 반응 및 피복 산화물과 제품과의 반응이 발생하기 쉬워지므로, 기재 물질과 피복 산화물과의 반응 및 피복 산화물과 제품과의 반응 모두가 발생하기 어려운 조합을 선정하는 것이 중요하다. 특히 1500 °C 이상이 되면 Al이나 희토류 원소는 기재에 카본을 사용하는 경우, 진공이나 환원 분위기에서는 탄화물이 되기 쉬운 경우가 있기 때문에, 이러한 조건하에서는 기재로서 Mo, Ta, W을 사용하고, 피복 산화물에 희토류 원소 산화물을 조합한 피복 형성 치구를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0048] 또한, 본 발명의 제1 및 제2 기재의 밀도는  $1.5 \text{ g/cm}^3$  이상, 특히 1.7 내지  $20 \text{ g/cm}^3$ 인 것이 바람직하다.
- [0049] 본 발명의 제1 및 제2 피복 부재는 상술한 기재 상에 희토류 원소 함유 산화물을 피복한 것이다.
- [0050] 여기서, 본 발명에서 사용되는 희토류 원소 함유 산화물은 원자 번호 57 내지 71의 희토류 원소로부터 선택되는 희토류 원소의 산화물이다.
- [0051] 이 경우, 제1 피복 부재에서는 상기 희토류 원소 중에서도 Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu로부터 선택되는 1종류 이상의 희토류 원소의 산화물로 피복되는 것이 바람직하고, Er, Tm, Yb, Lu의 산화물을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0052] 또한, 제2 피복 부재에 있어서는 La 내지 Tb의 경희토류, 중희토류 산화물을 주성분으로 사용하면, 상기 산화물은  $1500^\circ\text{C}$  이하의 조건하에 결정 구조의 전이 온도가 있기 때문에, 전이에 의해 피막이 약해지고, 박리되어 제품이나 장치를 오염시키거나, 카본파의 반응성이 높은 경우가 있으므로, 상기 희토류 원소 중에서도 Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Gd로부터 선택되는 적어도 1종류 이상의 희토류 원소의 산화물로 피복되는 것이 바람직하고, Er, Tm, Yb, Lu, Gd의 산화물을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0053] 희토류 원소의 산화물 이외에 20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 18 중량% 이하의 비율로 3A족 내지 8족으로부터 선택되는 금속의 산화물을 혼합 또는 화합 또는 적층시킬 수도 있다. 더욱 바람직하게는 Al, Si, Zr, Fe, Ti, Mn, V 및 Y로부터 선택되는 적어도 1 종류 이상의 금속의 산화물을 사용할 수도 있다.
- [0054] 또한, 피복 산화물은 희토류 원소의 산화물만으로 형성할 수도 있다.
- [0055] 사용되는 산화물의 입경은 평균 입경 10 내지  $70 \mu\text{m}$ 의 희토류 원소 함유 산화물 입자가 좋고, 상기한 기재에 아르곤 등의 불활성 분위기하에 플라즈마 용사 또는 프레임 용사하여 본 발명의 피복 부재를 제조하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라서 용사하기 전에, 기재 표면에 블라스트 처리 등의 표면 가공을 실시할 수도 있다.
- [0056] 또한, 평균 입경 10 내지  $70 \mu\text{m}$ 의 희토류 원소 함유 산화물 입자를 금형 성형하여 성형체를 제조하고, 열처리한 후 상기한 기재 상에 접착하여 피복 부재로서 본 발명의 피복 부재를 제조할 수도 있다.
- [0057] 피복되는 희토류 원소 함유 산화물의 두께는, 용사 피막의 경우 바람직하게는 0.02 mm 이상 0.4 mm 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 mm 이상 0.2 mm 이하이다. 0.02 mm 미만이면, 반복 사용하는 경우 기재와 소결 물질이 반응할 가능성이 있다. 0.4 mm를 초과하면, 피복 산화물막 내에서 열충격에 의해 산화물이 박리되어 제품을 오염시킬 우려가 있다. 또한, 성형체를 열처리한 피복 부재의 경우에는 산화물층의 두께는 특별히 지정되지 않지만, 통상 0.3 내지 10 mm, 더욱 바람직하게는 1 내지 5 mm이다.
- [0058] 본 발명, 특히 제1 발명에 있어서는 피복 산화물 표면을 산화 분위기 또는 진공, 불활성 가스라는 분위기에서  $1200$  내지  $2000^\circ\text{C}$ 의 고온으로 열처리하는 것이 바람직하고,  $1200$  내지  $2500^\circ\text{C}$ 가 더욱 바람직하며, 예를 들면 구체적으로 아르곤/수소 플라즈마 불꽃에 의해 용사 피막을 그의 융점 근방의 온도에서 로스팅함(roasting)으로써 피막 표면을 부분적으로 용융시켜 표면 조도를  $10 \mu\text{m}$  이하로 평활하게 할 수 있다.
- [0059]  $1200^\circ\text{C}$  미만에서 처리하거나 또는 처리하지 않으면, 표면 조도를 평활하게 할 수 없다는 문제점이 생길 우려가 있고,  $2500^\circ\text{C}$ 를 초과한 용사 피막의 융점 이상의 온도에서 열처리를 실시하면 피복 산화물의 용융 및 증발이라는 결점이 생기는 경우가 있다.
- [0060] 또한, 희토류 원소 함유 산화물 피복층인 성형체나 용사 피막에 열처리를 실시함으로써 피복 산화물층의 경도를 높일 수 있고, 소성물의 유착이나 피막 박리를 방지할 수 있다.
- [0061] 특히, 본 발명의 제1 피복 부재에 있어서, 상기 희토류 원소 함유 산화물 피복층의 표면 경도가 비커스 경도치(HV)로 50 이상, 바람직하게는 80 이상, 보다 바람직하게는 100 이상, 더욱 바람직하게는 150 이상인 것이 필요하다. 이 경우, 비커스 경도치의 상한은 특별히 제한은 없지만, 통상 3000 이하, 바람직하게는 2500 이하, 보다 바람직하게는 2000 이하, 더욱 바람직하게는 1500 이하이다. 표면 경도가 너무 작으면, 피소성물을 탑재하여 소결을 행하였을 때 피소성물과 희토류 원소 함유 산화물 피복층이 유착되어, 희토류 원소 함유 산화물 피복층의 표면이 박리된다는 단점이 발생한다. 또한, 표면 경도가 너무 크면, 희토류 원소 함유 산화물 피복층에 균열이 발생하는 경우가 있다.
- [0062] 또한, 표면 조도에 대해서는 중심선 평균 조도 Ra로  $20 \mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 특히 용사 피막의 경우에는 제조되는 소결체의 소결성의 점에서 표면 조도(Ra)는  $2 \mu\text{m}$  이상  $20 \mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 더욱 바람직하

계는 3  $\mu\text{m}$  이상 10  $\mu\text{m}$  이하이다. 표면 조도(Ra)가 2  $\mu\text{m}$  미만이면 피복 산화물층이 평탄하기 때문에 피복 산화물층 위에 있는 물질이 소결 수축되는 것을 방해하는 경우가 있다. 20  $\mu\text{m}$ 를 초과하면 시료 변형이 발생되기 쉽다는 문제점이 생긴다.

- [0063] 성형체를 열처리한 경우에는, 경도가 매우 높아지기 때문에 표면 조도에 관계없이 금속 및 세라믹스 소결체를 제조할 수 있다.
- [0064] 또한, 피복 산화물층의 표면 조도(Ra)는 2  $\mu\text{m}$  이상이 되도록 용사하고, 필요에 따라서 연마 등의 표면 가공을 실시할 수도 있다.
- [0065] 또한, 본 발명의 제3 내열성 피복 부재는 기재를 Y 원소 또는 란탄족 원소와 3B족 원소와의 복합 산화물층 등의 특정 피막으로 피복하여 이루어지는 것이다.
- [0066] 이 경우, 분말 야금 금속, 서忤, 세라믹스의 소결 또는 열처리에 있어서 사용되는 내열성, 내식성 및 내구성이 있는 소성용 부재를 형성하기 위한 기재로서, 본 발명에서는 Mo, Ta, W, Zr, Ti 등의 내열성 금속, 카본, 이들의 합금, 또는 알루미나, 멀라이트 등의 산화물계 세라믹스, 탄화규소, 탄화붕소 등의 탄화물계 세라믹스나 질화규소 등의 질화물계 세라믹스 등을 들 수 있다.
- [0067] 본 발명에 있어서는 이들 기재 상에 중간 피복층을 형성한다. 이 경우, 중간 피복층으로서는,
- [0068] (i) 란탄족 원소 또는 Y, Zr, Al 또는 Si 원소의 산화물, 이들 산화물의 혼합물, 또는 이들 원소의 복합 산화물막,
- [0069] (ii) Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 또는 B 원소의 금속, 탄화물 또는 질화물막, 또는
- [0070] (iii)  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  또는 란탄족 산화물, 이들 산화물의 혼합물, 또는 Zr, Y, Al 또는 란탄족 원소의 복합 산화물과 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 또는 B 금속 원소를 함유하는 막
- [0071] 을 들 수 있다.
- [0072] 이 경우, 상기 (iii)의 중간 피복층막에 있어서, 상기 산화물류와 금속 원소와의 함유 비율은 산화물류/(산화물류 + 금속 원소)=30 내지 70 wt%(중량%, 이하 동일함)가 바람직하다.
- [0073] 본 발명에서는 상기 중간 피복층 상에 후술하는 상층 피복층을 형성하지만, 상기 중간 피복층을 형성하지 않고 직접 기재 상에 상층 피복층을 형성하고, 이 상층 피복층 상에서 초경 재료를 소결하는 경우, 1,300 내지 1,500 °C에서 진공 중, 불활성 분위기하에 또는 약한 환원 분위기하에 처리되지만, 소결 온도나 분위기에 의해 기재 물질과 상층 피복층과의 반응이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다. 특히 기재에 카본을 사용한 경우, 1,400 °C 이상이 되면 반응이 일어나기 쉽다. 카본과의 반응에 의해 Al 산화물은 분해 증발이 심하고, 기재로부터 박리된다. 또한, 일부 란탄족 원소는 진공하에 탄화물이 되기 쉬운 경우가 있다. 탄화물이 됨으로써, 피복 산화물이 쉽게 기재로부터 박리되어 버리는 경우가 있다.
- [0074] 이 때문에 분해 증발이나 탄화물의 생성을 차단하기 위해, 카본 기재 상에 중간층으로서 Mo, Ta, W, Si 등의 내열성 금속이나 카본에 의한 탄화물의 생성이 어려운 Eu, Yb 등의 란탄족 산화물, 또는 내열성 금속과 란탄족 산화물,  $\text{ZrO}_2$ 이나  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 산화물의 혼합층 등의 상기 (i) 내지 (iii)의 중간 피복층을 형성하는 것이다. 이들 중간 피복층 위에 Al과 Y의 복합 산화물이나 Al과 란탄족의 복합 산화물의 피복층, 또는 란탄족 산화물, Al, Zr, Y 산화물의 피막이나 이들의 화합 피막, 혼합 피막 등의 후술하는 (iv) 내지 (vii)의 상층 피복층을 형성시킴으로써 카본 계면의 박리와 초경 제품의 고착을 방지할 수 있다.
- [0075] 특히, 중간층의 주성분으로서는, 금속층으로서 W(텅스텐), 산화물층으로서  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 이나  $\text{ZrO}_2$ 이 바람직하다.
- [0076] 또한, (i) 내지 (iii)의 금속, 산화물, 탄화물, 질화물 등의 중간 피복층을 설치함으로써, 반복적인 열 사이클에 의한 기재와의 계면부의 밀착력을 높일 수 있다. 예를 들면, W, Si 내열성 금속을 중간층으로서 사용한 경우, 1,450 °C 이상의 열처리에서 내열성 금속은 카본 기재와 반응하여 탄화물화되고, W은 WC 화합물로 변화된다. 또한, Si는 SiC로 변화된다. 또한, Si의 경우, 질소 분위기하에 처리하면 질화규소가 된다. 이들 카본 기재와 내열성 금속의 계면 부분이 탄화물이나 질화물로 변화됨으로써, 기재와의 밀착력이 각별하게 향상된다.
- [0077] 또한, 중간 피복층을 설치함으로써, 진공하에 카본과 반응하기 쉬운  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  등의 란탄족 산화물,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 분해 증발이나 탄화물의 생성을 억제할 수 있다.

- [0078] 이러한 이유로 인해 제품과의 고착 방지, 상층 피복층의 증발 방지, 및 기재와의 박리 방지가 가능해진다. 따라서, 중간층 피막 상에 산화물, 복합 산화물 피막을 형성시킨 피막 형성 치구를 얻을 수 있다.
- [0079] 여기서, 중간 피복층의 형성에 사용되는 란탄족 산화물은 원자 번호 57 내지 71의 희토류 원소로부터 선택되는 희토류 원소의 산화물이다. 희토류 원소의 산화물 이외에 3A족 내지 8족으로부터 선택되는 금속의 산화물을 혼합, 화합 또는 적층시켜도 상관없다. 더욱 바람직하게는 Al, Si, Zr, Fe, Ti, Mn, V 및 Y로 구성된 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 산화물을 사용할 수도 있다.
- [0080] 또한, 본 발명에서는 상기 중간 피복층 상에 상층 피복층을 형성한다. 이 경우, 상층 피복층으로서는,
- [0081] (iv) 란탄족 원소와 3B족 원소와의 복합 산화물을 포함하는 막,
- [0082] (v) Y 원소와 3B족 원소와의 복합 산화물을 포함하는 막,
- [0083] (vi) Y 원소와 란탄족 원소와 3B족 원소와의 복합 산화물을 포함하는 막, 또는
- [0084] (vii) 란탄족 원소, Al 원소 또는 Y 원소의 산화물막
- [0085] 을 들 수 있다.
- [0086] 또한, (iv)의 막은 란탄족 원소의 산화물 및(또는) 3B족 원소의 산화물을 포함할 수도 있고, (v)의 막은 Y 원소의 산화물 및(또는) 3B족 원소의 산화물을 포함할 수도 있으며, (vi)의 막은 Y 원소의 산화물, 란탄족 원소의 산화물, 3B족 원소의 산화물이나 이러한 산화물을 혼합 상태로 포함할 수도 있다.
- [0087] 여기서, 란탄족 원소란 원자 번호 57 내지 71의 희토류 원소로부터 선택되는 희토류 원소이다. 또한, 3B족 원소는 B, Al, Ga, In, Tl 원소를 나타낸다. 이를 원소의 복합 산화물을 형성시킴으로써, 제품과의 반응이나 고착을 방지할 수 있다. 특히, 초경 재료인 텡스텐 카바이트를 소성하는 경우에 유효하고, 텡스텐 및 텡스텐 카바이트에 함유되는 코발트와의 반응이나 고착을 방지할 수 있다. 따라서, 제품 고착에 의한 기재로부터의 피복층의 박리가 없어지고, 열 사이클에 강한 내구성이 있는 소성용 부재를 제공할 수 있다.
- [0088] 3B족 원소 중에서도 Al과 Y의 복합 산화물이 특히 유망하다. 또한, Al 원소와 란탄족 원소 중 Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu의 복합 산화물이 특히 효과적이다.
- [0089] 이 경우, (iv) 내지 (vi)에 있어서 Y 원소 및(또는) 란탄족 원소와 3B족 원소와의 비율은, (Y 원소 및(또는) 란탄족 원소)/(Y 원소 및(또는) 란탄족 원소 + 3B족 원소)=10 내지 90 중량%인 것이 바람직하다. 3B족 원소량이 너무 많으면 열처리에 의해 기재와의 밀착력이 저하되므로 피복층의 박리가 생기기 쉬어지는 경우가 있고, 3B족 원소량이 너무 적으면 초경 시료와의 고착이 생기기 쉬운 경우가 있다.
- [0090] 특히, Y 원소와 Al 원소에 의한 복합 산화물의 중량 비율은,  $Y_2O_3$  성분이 80 중량% 이하이고,  $Al_2O_3$  성분이 20 중량% 이상인 것이 바람직하다. 바람직하게는  $Y_2O_3$  성분을 70 중량% 내지 30 중량%,  $Al_2O_3$  성분을 30 중량% 내지 70 중량%로 하면 좋다. 이것은  $Y_2O_3$  성분이 80 중량%보다 많으면,  $Al_2O_3$  성분 감소에 의해 초경 시료와의 고착이 발생하기 쉬워지고,  $Al_2O_3$  성분이 너무 많으면 열처리에 의해 기재와의 밀착력이 극도로 저하되어 박리가 발생하기 쉬워지기 때문이다.
- [0091] 상기 중간 피복층, 상층 피복층의 형성은 용사법에 의한 것이 바람직하고, 이를 피복층은 모두 용사막으로서 형성할 수 있다. 이 경우, 용사는 공지된 방법으로 통상법에 의해 행할 수 있지만, 용사막을 형성하기 위한 복합 산화물, 산화물, 금속 입자 등의 원료 입자의 입경은 평균 입경 10 내지 70  $\mu m$ 가 좋고, 상기한 기재에 아르곤, 질소 등의 불활성 분위기하에 플라즈마 용사 또는 프레임 용사하여 본 발명의 피복 부재를 제조하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라서 용사하기 전에 기재 표면에 블라스트 처리 등의 표면 가공을 실시할 수도 있다. 또한, 내열 금속, 탄화물, 질화물 등의 중간 피복층을 설치한 후에 다시 블라스트 처리를 실시하여, 그의 피막 상에 산화물, 복합 산화물 등의 상층 피복층을 형성시킬 수도 있다. 또한, 슬러리 도포 등 용사 이외의 방법으로도 동일한 효과를 달성할 수 있다.
- [0092] 상기 중간 피복층과 상층 피복층의 합계 두께는 0.02 mm 이상 0.4 mm 이하가 좋다. 0.1 mm 이상 0.2 mm 이하가 바람직하다. 0.02 mm 미만이면, 반복 사용한 경우에 기재와 소결 물질이 반응할 가능성이 있다. 0.4 mm를 초과하면, 피복 산화물막 내에서 열충격에 의해 산화물이 박리되어, 제품을 오염시킬 우려가 생긴다. 이 경우, 중간 피복층의 두께는 상기 합계 두께의 1/2 내지 1/10, 특히 1/3 내지 1/5인 것이 그의 효과를 유효하게 발휘시키는 점에서 바람직하다.

- [0093] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 제1 내지 제3 내열성 피복 부재를 사용하여 분말 야금 등의 금속이나 세라믹스를 2,000 °C 이하, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 1,800 °C에서 1 내지 50 시간, 가열 열처리 또는 소결시키는 것이 좋고, 분위기는 진공 또는 불활성 분위기 또는 환원 분위기하인 것이 좋다. 이 경우, 특히 본 발명의 피복 부재는 상술한 바와 같이 금속이나 세라믹스의 열처리(특히 소성 내지 소결)에 사용되는 것으로, 이러한 용도의 경우 본 발명의 피복 부재에 열처리하기 위한 금속 또는 세라믹스를 탑재하고, 상술한 온도를, 특히 제1 및 제2 피복 부재의 경우에는 1800 °C 이상, 특히 바람직하게는 900 내지 1700 °C에서 1 내지 50 시간 가열 또는 소결시키는 것이 좋고, 분위기는 진공 또는 산소 분압 0.01 MPa 이하의 불활성 분위기 또는 환원 분위기하인 것이 좋다.
- [0094] 금속, 세라믹스로는 Cr 합금, Mo 합금, 탄화텅스텐, 탄화규소, 봉화티탄, 산화규소, 희토류-알루미늄 복합 산화물, 희토류-전이 금속 합금, 티탄 합금, 희토류 산화물, 희토류 복합 산화물 등을 들 수 있고, 특히 탄화텅스텐, 희토류 산화물, 희토류-알루미늄 복합 산화물, 희토류-전이 금속 합금의 제조에 있어서, 본 발명의 치구 등의 부재는 효과적이다. 구체적으로는 YAG 등의 투자성 세라믹스나 탄화텅스텐 등의 초경재, 소결 자석에 사용되는 Sm-Co계 합금, Nd-Fe-B계 합금, Sm 내지 Fe-N계 합금의 제조나 소결 자왜(磁歪)재에 사용되는 Tb-Dy-Fe 합금이나 소결 축냉재에 사용되는 Er-Ni 합금의 제조에 있어서, 본 발명의 치구 등의 부재는 효과적이다.
- [0095] 또한, 불활성 분위기로서는, 예를 들면 Ar 또는 N<sub>2</sub> 가스 분위기를 들 수 있고, 환원 분위기로서는, 예를 들면 수소 가스 등 또는 불활성 가스와 카본 히터를 사용한 분위기, 불활성 가스 및 수%의 수소 가스 혼입 분위기를 나타내는 산소 분압이 0.01 MPa 이하이고, 이러한 분위기 중에서 가열 또는 소결함으로써 내식성이 있는 피복 부재를 얻을 수 있다.
- [0096] 본 발명의 내열성 피복 부재는 내열성, 내식성, 및 비반응성이 양호하고, 진공, 불활성 분위기 또는 환원 분위기하에서 금속 또는 세라믹스를 소결 또는 열처리하는 데 효과적으로 사용된다. 또한, 희토류 원소 함유 산화물 피복층의 비커스 경도치를 50 HV 이상으로 함으로써, 희토류 원소 함유 산화물 피복층의 박리를 방지 할 수 있다. 또한, 표면 조도를 중심 선평균 조도 Ra로 20 μm 이하로 함으로써 금속 또는 세라믹스의 소결 또는 열처리를 행할 때 제품의 변형을 방지할 수 있다.
- [0097] <실시예>
- [0098] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0099] <실시예, 비교예 I>
- [0100] 50×50×5 mm 형상의 카본 기재를 준비하였다. 실시예 1 내지 6에서는 표면을 플라즈마 용사하기 전에 블라스트로 기재 표면을 거칠게 하고, 계속해서 하기 표 1에 나타내는 소정의 조성 및 평균 입경의 희토류 원소 함유 산화물 입자를 상기기재에 아르곤/수소로 플라즈마 용사함으로써 피복 부재를 얻었다. 또한, 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 용사 후의 시료를 진공 중, 아르곤 분위기 중 또는 아르곤/수소 플라즈마 불꽃으로 굽는 열처리를 실시하였다.
- [0101] 또한, 실시예 7 내지 11에서는 표 1에 나타내는 산화물 분말을 사용하여 60×60×2 내지 5 mm의 성형체를 금형 프레스법에 의해 제조하고, 그 후에 산화 분위기 중 1700 °C에서 2 시간의 열처리를 행하여 희토류 산화물의 평판을 제조하였다. 그 평판을 상기 기판에 접착하여 희토류 산화물 피복 부재를 얻었다. 또한, 비교예 1 및 2로서 표 1 및 2에 나타내는 조건으로 동일하게 하여 피복 부재를 얻었다.
- [0102] 상기 피복 부재의 물성치를 측정한 결과를 표 1에 나타낸다. 조성은 ICP(세이코 SPS-4000)로, 평균 입경은 레이저 회절법(니끼소 FRA)으로 측정하였다. 또한, 용사 피막, 열처리 소결체의 물성치를 측정한 결과를 표 2에 나타낸다. 용사 막 두께는 광학 현미경으로 단면을 촬영한 사진으로부터 구하였다. 표면 조도(Ra)는 표면 조도계(고사카 쟁큐쇼 SE3500K)로 JIS B0601에 준하여 측정하였다. 또한, 비커스 경도는 시료를 경면 마무리한 후, 디지털 미소 경도계(마쓰자와 SMT-7형)에 의해 JIS R1610에 준하여 측정하였다.
- [0103] 다음으로, 텡스텐 카바이트 분말에 코발트 분말을 중량비로 10 중량% 혼합하여 10×40×3 mm의 성형체를 제조하였다. 이 성형체를 희토류 산화물 피복 부재 상에 올려 놓고, 1400 °C에서 2 시간의 저진공 소결을 행하였다. 소결 조건은 카본 히터 로(爐)에서 1400 °C까지 300 °C/hr의 속도로 승온하여 소정 시간 유지한 후, 400 °C/hr의 속도로 냉각시켰다. 이것을 2회 반복한 후의 희토류 산화물 피복 부재의 기재와의 박리 및 소결

체 시료와의 유착, 및 시료의 힘을 관찰하였다. 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

표 1

[0104]

	조성(중량비)	평균 입경( $\mu\text{m}$ )	기재 재질	기재 밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
실시예 1 내지 3	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	40	C	1.7
실시예 4 내지 6	$\text{Er}_2\text{O}_3$	50	C	1.7
실시예 7	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	40	C	1.7
실시예 8	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	50	C	1.7
실시예 9	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	40	C	1.7
실시예 10	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	40	C	1.7
실시예 11	$\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3(50:50)$	40	C	1.7
비교예 1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	40	C	1.7
비교예 2	$\text{Y}_2\text{O}_3$	60	C	1.7

표 2

[0105]

	파복층	파복층 두께(mm)	열처리 조건	열처리 전		열처리 후	
				조도 Ra( $\mu\text{m}$ )	경도 HV	조도 Ra( $\mu\text{m}$ )	경도 HV
실시예 1	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 용사 피막	0.20	없음	7	80	7	80
실시예 2	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 용사 피막	0.15	1500 °C 진공 중			5	100
실시예 3	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 용사 피막	0.30	플라즈마 불꽃 대기 중			2	200
실시예 4	$\text{Er}_2\text{O}_3$ 용사 피막	0.15	없음	8	65	8	65
실시예 5	$\text{Er}_2\text{O}_3$ 용사 피막	0.20	1600 °C Ar 중			6	85
실시예 6	$\text{Er}_2\text{O}_3$ 용사 피막	0.20	플라즈마 불꽃 대기 중			3	160
실시예 7	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 성형체	5	1700 °C 대기 중	3	45	0.5	1015
실시예 8	$\text{Dy}_2\text{O}_3$ 성형체	3	1700 °C 대기 중	4	40	0.3	650
실시예 9	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ 성형체	2	1700 °C 대기 중	6	38	1	205
실시예 10	$\text{Gd}_2\text{O}_3$ 성형체	4	1700 °C 대기 중	7	48	1.5	310
실시예 11	$\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ 성형체	5	1700 °C 대기 중	5	35	0.8	2130
비교예 1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 페이스트 도포	0.2	없음	25	30	25	30
비교예 2	$\text{Y}_2\text{O}_3$ 성형체	3	없음	5	40	5	40

표 3

[0106]	피복층 외관	시료 유착	시료의 흡
실시예 1	박리 없음	없음	0.2 mm
실시예 2	박리 없음	없음	0.1 mm
실시예 3	박리 없음	없음	0.1 mm
실시예 4	박리 없음	없음	0.3 mm
실시예 5	박리 없음	없음	0.2 mm
실시예 6	박리 없음	없음	0.1 mm
실시예 7	박리 없음	없음	0.1 mm
실시예 8	박리 없음	없음	0.1 mm
실시예 9	박리 없음	없음	0.1 mm
실시예 10	박리 없음	없음	0.1 mm
실시예 11	박리 없음	없음	0.2 mm
비교예 1	박리 있음	있음	1 mm
비교예 2	균열 있음	없음	0.5 mm

[0107]

실시예 1 내지 11의 치구는 카본 히터로에서 열처리한 후에도 처리 전과 변화없이 박리는 일어나지 않았다. 또한, 시료와의 유착도 없고 시료 변형도 적었다. 한편, 비교예 1 및 2의 치구는 카본 히터로에서 열처리한 후, 표면에 균열이 생기거나 산화물이 박리되기도 하고, 부식이 발생하였다. 또한, 비교예 1에서는, 시료와의 유착이 있었고 시료 변형도 컸다.

[0108]

<실시예, 비교예 II>

[0109]

표 4에 나타낸 바와 같이 열팽창률이 상이한 카본, 몰리브덴 금속, 탄탈 금속, 텅스텐 금속, 알루미늄 금속, 스테인레스 금속, 모재, 산화물 세라믹스인 소결 알루미나, 소결 이트리아 모재를 준비하였다. 각 모재를 가공하여  $50 \times 50 \times 5$  mm 형상의 기재로 만들고, 표면을 블라스트로 거칠게 한 후, 희토류 원소 함유 산화물 입자를 아르곤/수소로 플라즈마 용사함으로써 막 두께  $200 \mu\text{m}$ 의 용사 피복 부재를 얻었다.

[0110]

여기서, 표 4에 나타낸 기재의 열팽창률은  $3 \times 3 \times 15$  mm의 각(角)형 시료편을 제조한 후, 열기계 분석 장치 TMA8310(리가꾸 텐끼)를 사용하여 불활성 분위기 중에서 시차 팽창 방식에 의해 측정한 값이다. 또한, 이 수치는 20 내지 100 °C 사이의 평균 선팽창 계수치이다.

[0111]

실시예 18에서는  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  분말과  $\text{Zr}_2\text{O}_3$  분말을  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 과  $\text{Zr}_2\text{O}_3$ 의 중량 비율로 80 중량%:20 중량%로 혼합한 분말을 용사 분말로 하였다. 또한, 실시예 19에서는  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 과  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 90 중량%:10 중량%로 화합한 용사 분말을 사용하여 용사를 실시하였다. 또한, 실시예 20에서는  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  분말로  $100 \mu\text{m}$ 의 용사 피막을 형성한 후, 그 피막 상에  $\text{Y}_2\text{O}_3$  용사 피막을  $100 \mu\text{m}$  형성하였다.

[0112]

기판의 열팽창률이 상이한 이들 용사 피복 부재를 카본 히터로 내에 셋팅하고, 탈기한 후 800 °C까지 절소 분위기하에  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 로 승온시키고, 그 후 탈기하여  $10^{-2}$  토르의 진공 분위기하에 소정의 온도까지  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 의 속도로 승온시켰다. 일정 시간 유지한 후, 가열을 중단하고 1000 °C에서 아르곤 가스를 도입하여  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 의 속도로 상온 부근까지 냉각시켰다. 이 열 시험을 10회 반복하였다. 상기 열 시험 사이클시 기재로부터 용사 피막의 박리 상태를 100 배율의 현미경을 사용하여 관찰하였다. 그 결과를 하기 표 5에 나타낸다.

표 4

[0113]

	용사 피막 조성	기재 재질	기판 밀도 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	기판 선팽창률( $1/\text{K}$ )
실시예 12	$\text{Er}_2\text{O}_3$	C	1.70	$4.2 \times 10^{-6}$
실시예 13	$\text{Er}_2\text{O}_3$	C	1.75	$5.2 \times 10^{-6}$
실시예 14	$\text{Er}_2\text{O}_3$	C	1.82	$6 \times 10^{-6}$

실시예 15	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	1.70	$4.2 \times 10^{-6}$
실시예 16	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	1.75	$5.2 \times 10^{-6}$
실시예 17	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	1.82	$6 \times 10^{-6}$
실시예 18	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Zr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80 중량% + 20 중량%)	C	1.82	$6 \times 10^{-6}$
실시예 19	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90 중량% + 10 중량%)	C	1.70	$4.2 \times 10^{-6}$
실시예 20	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 하/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 상 (100 μm하/100 μm상)	C	1.75	$5.2 \times 10^{-6}$
실시예 21	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo	10.2	$5.3 \times 10^{-6}$
실시예 22	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta	16.6	$6.3 \times 10^{-6}$
실시예 23	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W	19.1	$4.5 \times 10^{-6}$
실시예 24	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	2.7	$23.1 \times 10^{-6}$
실시예 25	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	스테인레스	8.2	$14.7 \times 10^{-6}$
실시예 26	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	소결 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.97	$8.6 \times 10^{-6}$
실시예 27	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	소결 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	$9.3 \times 10^{-6}$
비교예 3	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	1.74	$1.5 \times 10^{-6}$
비교예 4	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	1.74	$1.5 \times 10^{-6}$
비교예 5	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	1.60	$2.5 \times 10^{-6}$

표 5

[0114]

	시험 온도 (°C)	유지 시간 (hr)	1회째	2회째	3회째	4회째	5회째	6회째	7회째	8회째	9회째	10회째	10회의 열 사이클 시험에 의한 박리성 관찰 결과
실시예 12	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 13	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 14	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 15	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 16	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 17	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 18	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 19	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 20	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 21	1600	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 22	1600	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 23	1600	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 24	500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 25	900	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 26	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 27	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	박리 없음
비교예 3	1400	4	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	3회째에 박리 발생
비교예 4	1500	4	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	6회째에 박리 발생
비교예 5	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	9회째에 박리 발생

- [0115] 실시예 12 내지 27의 용사 피복 부재는 진공 분위기하에 카본 히터로에서 10회의 열 사이클 시험한 경우 박리가 없고, 열 시험 전과 외관상 변화가 없었다. 한편, 비교예 3 내지 5의 피복 부재는 10회의 열 사이클 시험 중에 피막에 박리가 발생하였다. 열팽창률이  $4 \times 10^{-6}$  (1/K) 이상인 용사 기재는 열 사이클에 의한 피막의 박리가 일어나기 어려우므로, 내구성이 향상되었다.
- [0116] <실시예, 비교예 III>
- [0117] 표 6에 나타낸 바와 같이, 카본, 몰리브덴 금속, 알루미나 세라믹스, 멀라이트 세라믹스, 및 탄화규소 모재를 준비하였다. 각 모재를 가공하여  $50 \times 50 \times 5$  mm의 형상의 기재로 만들고, 표면을 블라스트로 거칠게 한 후, Y 원소 또는 란탄족 원소와 Al 원소를 함유한 복합 산화물 입자를 아르곤/수소로 플라즈마 용사함으로써 막 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 용사 피복 부재를 얻었다(비교예 6 내지 10).
- [0118] 다음으로, 카본 기재와의 반응 방지와 밀착력 강화를 위해, 중간층으로서 W 또는 Si 입자를 아르곤/수소로 플라즈마 용사함으로써 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 금속 피막을 형성시키고, 그 피막 상에  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  입자,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  입자, 또는 Y 원소, Yb 원소 또는 Gd 원소와 Al 원소를 함유한 복합 산화물 입자를 아르곤/수소로 플라즈마 용사함으로써, 총 막 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 용사 피복 부재를 얻었다(실시예 28 내지 32).
- [0119] Y, Yb 또는 Zr 산화물, 또는 Yb 또는 Al 산화물과 W 금속과의 혼합 입자를 아르곤/수소로 플라즈마 용사함으로써 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 피막을 형성시키고, 그 피막 상에  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  입자,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  입자, 또는 Yb, Gd 또는 Y 원소와 Al 원소를 함유한 복합 산화물 입자를 아르곤/수소로 플라즈마 용사함으로써, 총 막 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 용사 피복 부재를 얻었다(실시예 33 내지 39).
- [0120]  $\text{Y}_2\text{O}_3$  입자,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자, 및  $\text{Y}+\text{Zr}$  원소 입자로 한 것 이외에는, 비교예 28 내지 32와 동일한 방법으로 막 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 용사 피복 부재를 얻었다(비교예 11 내지 13).
- [0121] W 입자를 아르곤/수소로 플라즈마 용사함으로써 막 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 금속 피막을 형성시키고, 그 피막 상에  $\text{Y}_2\text{O}_3$  입자를 아르곤/수소로 플라즈마 용사함으로써, 총 막 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 용사 피복 부재를 얻었다(비교예 14).
- [0122] 시료 막 두께는 용사 피막 단면을 연마하고, 저배율의 전자 현미경 관찰로 측정하였다.
- [0123] 실시예 28 내지 39와 비교예 6 내지 14 시료를  $10^{-2}$  토르의 진공 분위기하에 1,550 °C의 온도까지 400 °C/hr의 속도로 승온하였다. 2 시간 유지한 후 가열을 중단하고, 1,000 °C에서 아르곤 가스를 도입하여 500 °C/hr의 속도로 상온 부근까지 냉각시켰다.
- [0124] 다음으로, 텅스텐 카바이트 분말에 코발트 분말을 중량 비율로 10 중량% 혼합하여  $\phi 20 \times 10$  mm의 성형체를 제조하였다. 이 성형체를 1,550 °C로 열처리한 용사 피복 부재 상에 올려 놓고 카본 히터로 내에 셋팅하고, 탈기한 후 800 °C까지 질소 분위기하에 400 °C/hr로 승온하고, 그 후 탈기하여  $10^{-2}$  토르의 진공 분위기하에 소정의 온도까지 400 °C/hr의 속도로 승온하였다. 2 시간 유지한 후, 가열을 중단하고, 1,000 °C에서 아르곤 가스를 도입하여 500 °C/hr의 속도로 상온 부근까지 냉각시켰다. 1회마다 새로운 성형체를 올려 놓으면서, 동일한 열 시험을 5회 반복한 경우 복합 산화물 피복 부재와 기재와의 시료 유착에 의한 복합 산화물 피복층의 박리를 관찰하였다. 결과를 하기 표 7에 나타낸다.

표 6

	상층 피복층 피막 조성	중간 피복층 피막 조성	기재 재질
실시예 28	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ (100 중량%)	W (100 중량%)	C
실시예 29	$\text{Gd}_2\text{O}_3$ (100 중량%)	W (100 중량%)	C
실시예 30	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50 중량%+50 중량%)	W (100 중량%)	C
실시예 31	$\text{Gb}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (70 중량% + 30 중량%)	W (100 중량%)	C

실시예 32	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50 중량% + 50 중량%)	Si (100 중량%)	C
실시예 33	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50 중량% + 50 중량%)	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 중량%)	C
실시예 34	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 중량%)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 중량%)	C
실시예 35	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 중량% + 40 중량%)	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 중량%)	C
실시예 36	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50 중량% + 50 중량%)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> (70 중량% + 30 중량%)	C
실시예 37	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70 중량% + 30 중량%)	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + W (40 중량% + 60 중량%)	C
실시예 38	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50 중량% + 50 중량%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + W (60 중량% + 40 중량%)	C
실시예 39	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 중량%)	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 중량%)	C
비교예 6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50 중량% + 50 중량%)	없음	C
비교예 7	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70 중량% + 30 중량%)	없음	Mo
비교예 8	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 중량% + 40 중량%)	없음	알루미나
비교예 9	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 중량% + 40 중량%)	없음	멀라이트
비교예 10	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40 중량% + 60 중량%)	없음	SiC
비교예 11	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 중량%)	없음	C
비교예 12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 중량%)	없음	C
비교예 13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> (70 중량% + 30 중량%)	없음	C
비교예 14	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 중량%)	W (100 중량%)	C

표 7

	소결 온도(°C)	1회째	2회째	3회째	4회째	5회째	열 사이클 시험에 의한 피막 박리 관찰 결과
실시예 28	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 29	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 30	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 31	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 32	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 33	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 34	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 35	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 36	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 37	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 38	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 39	1450	○	○	○	○	○	박리 없음
비교예 6	1350	○	○	×	×	×	3회째에 박리 발생

비교예 7	1350	○	○	×	×	×	3회째에 박리 발생
비교예 8	1350	○	○	×	×	×	3회째에 박리 발생
비교예 9	1350	○	○	×	×	×	3회째에 박리 발생
비교예 10	1350	○	○	×	×	×	3회째에 박리 발생
비교예 11	1350	×	×	×	×	×	1회째에 박리 발생
비교예 12	1350	×	×	×	×	×	1회째에 박리 발생
비교예 13	1350	×	×	×	×	×	1회째에 박리 발생
비교예 14	1450	○	○	×	×	×	3회째에 박리 발생

[0127] 실시예 28 내지 39의 용사 피복 부재는, 진공 분위기하에 카본 히터로에서 5회의 WC/Co 초경 시료 소결 시험에서는 박리가 나타나지 않았다. 한편, 비교예 6 내지 14의 피복 부재는 5회의 소결 시험 중에 WC/Co 시료 고착에 의해 피막에 박리가 발생하였다. Y 원소, 란탄족 원소와 Al 원소의 복합 산화물을 포함하는 피복 용사 기재는 1,450 °C의 열 사이클 시험에 있어서 WC/Co 초경 시료와의 고착에 의한 용사 피막의 박리가 일어나기 어려우므로, 내구성의 향상을 도모할 수 있었다. 또한, 중간층에 내열 금속, 란탄족 산화물, 내열 금속과 란탄족 산화물을 설치함으로써 내구성의 향상을 도모할 수 있었다.

[0128] <실시예, 비교예 IV>

[0129] 다음으로, 기판의 열팽창률과 상층 피복층의 경도, 및 조성에 의한 내구성 대한 영향을 조사할 목적으로, 초경 시료 소결시의 열 사이클 시험에 의한 피복층의 박리를 관찰하였다. 이하, 시험 내용과 결과에 대하여 설명한다.

[0130] 하기 표 8에 나타낸 바와 같이, 열팽창률이 상이한 카본 모재를 준비하고, 가공에 의해  $50 \times 50 \times 5$  mm 형상의 기재를 준비하고, 그 표면을 블라스트로 거칠게 한 후, 아르곤/수소로 플라즈마 용사하고, 계속해서 열처리함으로써 막 두께  $100 \mu\text{m}$ 의 소정의 경도, 조도를 갖는 피복 부재를 제조하였다(실시예 40 내지 43, 비교예 17 내지 19). 또한, 비교예 15 및 16은 각종 분체를 결합제-물로 페이스트화하고, 그 페이스트를 기판 표면에 도포하여 소정의 경도 및 조도의 피복제를 얻었다.

[0131] 실시예 40 내지 43과 비교예 15 내지 18의 시료를 수분 등의 제거와 피복층의 박리 확인을 위해서,  $10^{-2}$  토르의 진공 분위기하에 1,550 °C의 온도까지 400 °C/hr의 속도로 승온하여 2 시간 유지한 후에 가열을 중단하고, 1,000 °C에서 아르곤 가스를 도입하여 500 °C/hr의 속도로 상온까지 냉각시켰다.

[0132] 다음으로, 텅스텐 카바이트 분말에 코발트 분말을 중량 비율로 10 중량% 혼합하여  $\phi 20 \times 10$  mm의 초경 조성의 성형체 시료를 제조하였다. 이 초경 조성의 성형체 시료를 1,550 °C로 열처리한 피복 부재 상에 올려 놓고 카본 히터로 내에 셋팅하고, 탈기한 후에 800 °C까지 질소 분위기하에 400 °C/hr로 승온하고, 그 후 탈기하여  $10^{-2}$  토르의 진공 분위기하에 초경 시료의 소결 온도인 1450 °C까지 400 °C/hr의 속도로 승온하였다. 2 시간 유지한 후, 가열을 중단하고 1,000 °C에서 아르곤 가스를 도입하여 500 °C/hr의 속도로 상온 부근까지 냉각시켰다. 1회마다 새로운 성형체를 올려놓으면서, 동일한 소결 시험을 10회 반복한 경우의 피복층의 박리를 관찰하였다. 결과를 하기 표 9에 나타낸다.

[0133] 여기서, 피복층의 박리란, 1450 °C의 소결 온도에서 초경 시료 저면부로부터 스며들기 시작한 Co가, 냉각 과정에 피복층 사이에 들어가서 초경 시료와 피복층이 고착되고, 상온으로 복귀한 후 초경 시료를 꺼낼 때에 피복층이 박리되어 바탕층인 카본면이 보이는 것을 가리킨다.

[0134] 실시예 40과 비교예 15 및 16에서는, 상층 피복층의 경도에 의한 내구성의 차이를 조사하였다. 동일한 재료 ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )의 경우, 상층 피복 경도가 높은 쪽이 내구성의 향상이 이루어졌다. 또한, 다른 재료 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )에서도 같은 결과가 얻어졌다.

[0135] 다음으로, 실시예 41과 비교예 17에서는, 동일한 경도를 갖는 상층 피복층에서의 기판의 선팽창률 차이에 의한 내구성의 차이를 조사하였다. 동일한 재료 ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), 및 동일한 경도의 경우, 기판의 선팽창률이 큰 쪽이 내

구성이 향상되었다.

[0136] 다음으로, 실시예 42 및 43과 비교예 18 및 19에서는 중간 피복층 유무에 의한 내구성의 비교와 피막 조성간의 내구성을 비교하였다.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  또는  $\text{ZrO}_2$  중간 피복층을 갖는  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  상층 피복층의 피복 부재로 10회의 열 사이클에서 박리가 보이지 않는 내구성이 우수한 피복 부재가 얻어졌다.

[0137] 이상과 같이, 상층 피복층의 경도가 높고, 기판의 선팽창률이 큰 기재를 사용하고, 시료와의 고착이 발생하기 어려운 재료( $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  등)을 선택함으로써 1400 °C 이상의 고온 소결을 필요로 하는 초경 제품의 소결용 세터에 있어서, 내구성이 우수한 카본 세터를 제공할 수 있다.

표 8

[0138]

	상층 피복층 (중량비)	중간 피복층 (중량비)	상층 피복층 경도(HV)	상층 피복층 조 도 $\text{Ra}(\mu\text{m})$	기판	기판 선팽창률 (1/K)
실시예 40	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 용사 피막 (100 중량%)	없음	80	7	C	$4.2 \times 10^{-6}$
비교예 15	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 페이스트 도포 (100 중량%)	없음	35	10	C	$4.2 \times 10^{-6}$
비교예 16	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 페이스트 도포 (100 중량%)	없음	30	25	C	$4.2 \times 10^{-6}$
실시예 41	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 용사 피막 (100 중량%)	없음	80	7	C	$6 \times 10^{-6}$
비교예 17	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 용사 피막 (100 중량%)	없음	80	7	C	$1.5 \times 10^{-6}$
실시예 42	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 용사 피막 (50 중량% + 50 중량%)	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 용사 피막 (100 중량%)	100	6	C	$6 \times 10^{-6}$
실시예 43	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 용사 피막 (30 중량% + 70 중량%)	$\text{ZrO}_2$ 용사 피막 (100 중량%)	100	6	C	$6 \times 10^{-6}$
비교예 18	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 용사 피막 (50 중량% + 50 중량%)	없음	100	6	C	$6 \times 10^{-6}$
비교예 19	$\text{Y}_2\text{O}_3$ 용사 피막 (100 중량%)	W 용사 피막 (100중량%)	100	6	C	$6 \times 10^{-6}$

표 9

[0139]

	소결 온도 (°C)	1회째	2회째	3회째	4회째	5회째	10회째	열 사이클 시험에 의한 피막 박리 관 찰 결과
실시예 40	1450	○	○	○	○	×	×	5회째에 박리 발생
비교예 15	1450	×	---	---	---	---	---	1회째에 박리 발생

비교예 16	1450	×	---	---	---	---	---	1회째에 박리 발생
실시예 41	1450	○	○	○	○	○	×	7회째에 박리 발생
비교예 17	1450	○	○	×	---	---	---	3회째에 박리 발생
실시예 42	1450	○	○	○	○	○	○	박리 없음
실시예 43	1450	○	○	○	○	○	○	박리 없음
비교예 18	1450	○	○	×	---	---	---	3회째에 박리 발생
비교예 19	1450	○	○	×	---	---	---	3회째에 박리 발생

### 발명의 효과

[0140] 본 발명의 내열성 피복 부재는 내열성, 내식성, 비반응성이 양호하고, 진공, 불활성 분위기 또는 환원 분위기 하에서 금속 또는 세라믹스를 소결 또는 열처리하는 데 효과적으로 사용되는 것이다. 또한, 희토류 원소 함유 산화물 피복층의 비커스 경도치를 50 HV 이상으로 함으로써 희토류 원소 함유 산화물 피복층의 박리를 방지할 수 있다. 또한, 표면 조도를 중심 선평균 조도 Ra로  $20 \mu\text{m}$  이하로 함으로써, 금속 또는 세라믹스의 소결 또는 열처리를 행할 때 제품의 변형을 방지할 수 있다.

[0141] 또한, 기재의 선팽창 계수가  $4 \times 10^{-6} (1/\text{K})$  이상인 기재 상에 희토류 원소 함유 산화물을 피복하거나 또는 내열성 기재 상에 란탄족 원소와 Al, B, Ga 등의 3B족 원소를 함유한 복합 산화물 등, 하기 특정 피막을 피복함으로써, 얻어지는 내열성 피복 부재가 특히 진공, 불활성 분위기 또는 환원 분위기하에 분말 야금 금속, 서멘 또는 세라믹스의 소결 또는 열처리를 행할 때, 우수한 내열성, 반복적인 열 사이클에서 피막이 박리되기 어려운 내구성, 제품과의 비반응성, 고착 방지를 제공한다.