



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월28일
(11) 등록번호 10-1616202
(24) 등록일자 2016년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 15/04 (2006.01) C23C 16/06 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0162414
(22) 출원일자 2014년11월20일
심사청구일자 2014년11월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050098086 A
KR1020080090019 A
JP09201895 A

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
오용준
대전광역시 서구 둔산로 155, 크로바아파트 113동
임성택
대전광역시 서구 청사로 70 월평동 누리아파트
106-1401
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이한욱, 이성렬, 이성준

전체 청구항 수 : 총 9 항

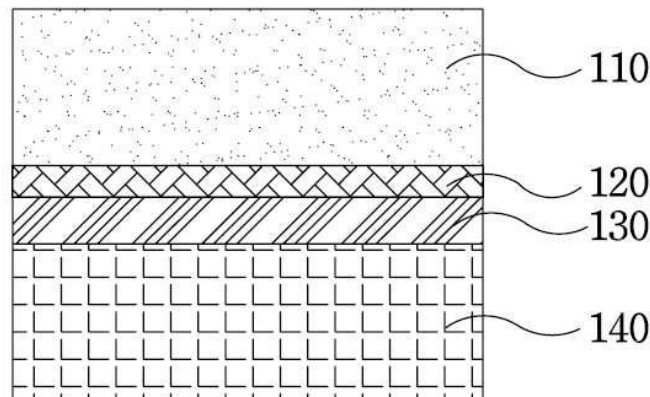
심사관 : 신재경

(54) 발명의 명칭 초고온 내열 부품용 접합 구조체

(57) 요약

본 발명은 초고온 내열 부품용 접합 구조체에 관한 것으로, 레늄 합금층과, 상기 레늄 합금층에 함유된 금속을 포함하며, 상기 레늄 합금층을 기판으로 하여 상기 레늄 합금층의 상부에 코팅되는 반응층과, 기지층과, 상기 기지층의 상부에 증착된 후 상기 반응층과 접합되는 금속 탄화물층을 포함함으로써, 금속탄화물층 및 레늄 합금층의 접합 시 계면에서의 σ 상 발생을 방지할 수 있고, 초고온 환경에서 열충격 및 고압에 강하고 견고한 초고온 내열 부품용 접합 구조체를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이영석

서울 서초구 신반포로33길 64, 1동 104호 (잠원동,
잠원한신로열아파트)

장승식

대전광역시 서구 만년남로 8, 101-409호

명세서

청구범위

청구항 1

Mo-41중량%Re 또는 W-25중량%Re를 포함하는 레늄 합금층과,

상기 레늄 합금층에 함유된 금속을 포함하되, 상기 Mo-41중량%Re인 경우 Mo를 사용하거나 상기 W-25중량%Re인 경우 W를 사용하며, 상기 레늄 합금층을 기판으로 하여 상기 레늄 합금층의 상부에 계면에서 발생하는 σ 상 발생을 방지하기 위해 1-10 μm 두께로 도포 또는 증착되는 반응층과,

흑연 기지재, 탄소섬유 강화 탄소 복합재(C_f/SiC) 중 선택된 하나의 기지 재료를 사용하는 기지층과,

상기 기지층의 상부에 SiC, MoC, TaC 중 선택된 하나의 타겟을 사용하여 증착된 후 상기 반응층과 접합되는 금속 탄화물층

을 포함하는 초고온 내열 부품용 접합 구조체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 레늄 합금층은, 분말 사출 성형 방식(PIM : Powder Injection Molding)으로 제조되는 초고온 내열 부품용 접합 구조체.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 레늄 합금층은, 제조 후에 표면을 연마한 후, $\text{Ar}+4\text{volume}\%\text{H}_2$ 분위기에서 750°C - 850°C , 50분-70분 동안 가열하는 초고온 내열 부품용 접합 구조체.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 반응층은, CVD(Chemical Vapor Deposition), PVD(Physical Vapor Deposition) 중 선택된 하나의 방식을 이용하거나 금속 입자의 막을 도포한 후 소결시키는 방식을 이용하여 코팅되는 초고온 내열 부품용 접합 구조체.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 금속 탄화물층은, 상기 기지층에 스퍼터링 방식으로 증착되는 것을 특징으로 하는 초고온 내열 부품용 접합 구조체.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 금속 탄화물층은, 7-30 μm 두께로 증착되는 초고온 내열 부품용 접합 구조체.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 금속 탄화물층은, 증착 전 증착 챔버 내의 기저압은 $1.0 \times 10^{-6} \text{ Torr} - 7.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$, Ar을 주입하여 증착 중에 가동압력은 $4.0 \times 10^{-4} \text{ Torr} - 5.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$, 상기 반응층과 상기 타겟의 거리는 100-200 mm, Rf power는 300-450 W인 조건으로 증착되는 초고온 내열 부품용 접합 구조체.

청구항 13

제 1 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 6 항, 제 9 항, 제 11항 및 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 초고온 내열 부품용 접합 구조체는, 상기 반응층과 상기 금속 탄화물층이 접착된 후, Ar 분위기의 튜브 가열로에 넣어 1500-1600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 40-180 분 동안 열처리를 수행하는 초고온 내열 부품용 접합 구조체.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 접합 구조체는, 상기 열처리 동안에 15-30 MPa의 압력을 유지하는 초고온 내열 부품용 접합 구조체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기지층, 금속탄화물층 및 합금층의 구조를 갖는 초고온 내열 부품에 사용되는 접합 구조체에서 금속 탄화물층과 합금층의 접합 시 계면에서의 σ 상 발생을 방지함으로써, 초고온 환경에서 열충격 및 고압에 강하고 견고한 초고온 내열 부품용 접합 구조체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 잘 알려진 바와 같이, 세라믹 또는 탄소/탄소 복합재와 회토류 금속의 접합체는 경량을 추구하는 초고온용 구조

체에서 높은 열충격을 견디기 위한 용도로 많은 관심을 받고 있다.

- [0003] 특히, 항공 및 국방 등의 분야에서 널리 사용되는 고체추진 기관은 연소 중에 2200℃ 이상의 높은 온도와 고압에서 높은 내 삭마특성을 가져야 하므로 금속과 세라믹 기지 각각의 우수한 특성과 함께 접합부의 성능도 대단히 중요하다.
- [0004] 한편, 높은 내 삭마특성을 위한 금속들 중에 레늄(Re)은 3180℃의 높은 용점과 희토류 금속들 중에서도 초고온에서 인장강도와 연성이 매우 우수하여 순수 레늄(Re) 또는 합금의 형태로 추진기관용 소재로 사용하기 위해 여러 연구가 진행되고 있다.
- [0005] 이러한 레늄(Re)을 이용한 부품의 제작은 분말법, 화학기상증착법(CVD) 또는 전주(electroforming) 등의 방법이 이용되고 있으나, 소재 비용이 매우 높아 제조 중에 원재료의 손실을 최소화하며 공정시간을 단축하기 위한 노력이 요구되고 있다.
- [0006] 또한, 희토류 금속과 접합하여 구조체의 경량화와 내열특성을 유지하는 기지(matrix) 재료로서 세라믹 기지 복합재(Ceramic Matrix Composites, CMC), 흑연(Graphite) 기지재, 탄소섬유 강화 탄소 복합재(Carbon fiber reinforced carbon Composites, C_f/SiC) 등이 우수한 소재로 주목을 받고 있다
- [0007] 여기에서, 탄화규소(SiC)는 경도, 파괴강도, 열충격 저항성 등 좋은 기계적 특성을 가지고 있고, 비중이 낮으며, 열팽창 계수가 작고, 높은 용점, 열전도도 등이 매우 우수하여 구조재료, 반도체, 광학소재 등 다양한 분야에서 매우 유망한 재료로 알려져 있다.
- [0008] 한편, 금속과 세라믹 복합재 또는 금속과 탄소 복합재의 접합은 단순한 기계적 접합, 고온에서 고상반응을 이용한 확산접합, 저융점의 금속을 이용한 브레이징 등이 적용될 수 있으며, 이러한 접합 구조체는 기지층, 금속탄화물층 및 합금층의 구조를 갖게 되는데, 합금층은 레늄(Re) 및 레늄(Re) 합금이 사용되고, 금속 탄화물층은 SiC, MoC, TaC 등이 사용될 수 있다.
- [0009] 하지만, 상술한 바와 같은 접합 구조체에서는 합금층과 금속탄화물층의 계면에서 MoSi₂, WSi₂ 등의 실리사이드(Silicide)층이 생성되면서 합금층에서 W(텅스텐), Mo(몰리브덴) 등의 고갈이 발생함으로써, σ-MoRe, σ-WRe 등과 같은 깨지기 쉬운(brittle) σ상이 계면에서 발생하기 때문에 열충격에 대한 저항성이 낮고, 초고온 내열 부품에 사용할 경우 사용 중에 접합부가 분리되는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 1. 유럽 공개특허 제2520691호(2012.07.11.공개) : TANTALUM CARBIDE-COATED CARBON MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) 1. Thermal reaction of SiC films with tungsten and tungsten-rhenium alloys(Jerome Roger, Fabienne Audubert, Yann Le Petitcorps, INTERGRANULAR AND INTERPHASE BOUNDARIES IN MATERIALS, Received: 16 July 2007 / Accepted: 19 November 2007 / Published online: 13 March 2008 Springer Science+Business Media, LLC 2008)
- (비특허문헌 0002) 2. Effectiveness of Diffusion Barrier Coatings for Mo-Re Embedded in C/SiC and C/C(David E. Glass, Ravi N. Shenoy, Zengmei Wang, Michael C. Halbig, NASA/TM-2001-211264)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 기지층, 금속탄화물층 및 합금층의 구조를 갖는 초고온 내열 부품에 사용되는 접합 구조체에서 금속탄화물층과 합금층의 사이에 반응층을 형성함으로써, 금속탄화물층 및 합금층의 접합 시 계면에서의 σ 상 발생을 방지할 수 있고, 초고온 환경에서 열충격 및 고압에 강하고 견고한 초고온 내열 부품용 접합 구조체를 제공할 수 있다.

[0013] 본 발명의 실시예들의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 실시예에 따르면, 레늄 합금층과, 상기 레늄 합금층에 함유된 금속을 포함하며, 상기 레늄 합금층을 기판으로 하여 상기 레늄 합금층의 상부에 코팅되는 반응층과, 기지층과, 상기 기지층의 상부에 증착된 후 상기 반응층과 접합되는 금속 탄화물층을 포함하는 초고온 내열 부품용 접합 구조체가 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에서는, 기지층, 금속탄화물층 및 레늄 합금층의 구조를 갖는 초고온 내열부품에 사용되는 접합 구조체에서 금속탄화물층과 레늄 합금층의 사이에 반응층을 형성함으로써, 금속탄화물층 및 레늄 합금층의 접합 시 계면에서의 σ 상 발생을 방지할 수 있고, 초고온 환경에서 열충격 및 고압에 강하고 견고한 초고온 내열 부품용 접합 구조체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 초고온 내열 부품용 접합 구조체를 예시한 도면,

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 초고온 내열 부품용 접합 구조체를 제조하는 과정을 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 실시예들에 대한 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0018] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0020] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 초고온 내열 부품용 접합 구조체를 예시한 도면이다.

[0021] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 초고온 내열 부품용 접합 구조체는 레늄 합금층(110), 반응층(120), 금속 탄화물층(130), 기지층(140) 등을 포함할 수 있다.

[0022] 레늄 합금층(110)은 Mo-41중량%Re, W-25중량%Re 등의 레늄(Re) 합금을 포함하며, 분말 사출 성형 방식(PIM : Powder Injection Molding)으로 적어도 0.5 mm의 두께를 갖도록 제조될 수 있다. 이러한 레늄 합금층(110)은 본 발명의 실시예에 따른 접합 구조체의 총 두께의 50% 미만의 두께로 제조될 수 있다.

[0023] 그리고, 제조된 레늄 합금층(110)의 표면을 0.6-1.4 μm (바람직하게는 1 μm)의 연마제를 이용하여 정밀하게 연마

한 후, $\text{Ar} + 4\text{volume}\% \text{H}_2$ 분위기에서 $750^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$, 50분-70분(바람직하게는 800°C , 1시간) 동안 가열함으로써, 표면의 산화막 생성을 억제할 수 있다.

- [0024] 반응층(120)은 레늄 합금층(110)과 금속 탄화물층(130)의 접합 시 계면에서 발생하는 σ 상 발생을 방지하기 위한 층으로, 레늄 합금층(110)으로 사용되는 레늄(Re) 합금에 함유된 금속인 Mo, W 등을 포함할 수 있다. 예를 들면, 레늄 합금층(110)에 Mo-41중량%Re이 사용될 경우 반응층(120)으로 Mo가 사용될 수 있고, 레늄 합금층(110)에 W-25중량%Re가 사용될 경우 반응층(120)으로 W가 사용될 수 있다.
- [0025] 이러한 반응층(120)은 레늄 합금층(110)을 기판으로 하여 레늄 합금층(110)의 상부에 CVD(Chemical Vapor Deposition : 화학적 기상 증착법), PVD(Physical Vapor Deposition : 물리적 기상 증착법) 중 선택된 하나의 방식을 이용하거나 금속 입자의 막을 도포한 후 소결시키는 방식을 이용하여 1-10 μm 두께로 코팅될 수 있다.
- [0026] 여기에서, 반응층(120)의 두께가 1 μm 이하에서는 두께가 너무 얇아 Si이 쉽게 확산하여 통과되므로 반응층(120)으로서의 기능을 발휘할 수 없다. 실험으로 확인한 결과 반응층(120)이 없을 경우 Si이 레늄 합금으로 침투해 들어와 합금원소(W, Mo)와 반응하여 실리사이드(예, MoSi_2 , WSi_2 등)를 형성하게 되고, 이때 반응에 참여하지 않는 Re원자들을 실리사이드층 바로 아래 합금 내에 농축시키게 되고, 이로 인해 σ 상이 발생된다. 이러한 이유로 인해 본 발명에서 Si층이 1 μm 이하가 되면 희생층의 기능이 현저히 저하된다.
- [0027] 한편, 반응층(120)이 10 μm 를 초과하면 코팅시간이 오래 소요되고 재료의 손실이 발생하여 생산성이 떨어지게 된다. 또한 계면 반응 후에도 반응층 금속이 과도하게 잔류하여 고온 기계적 성능을 저하시킬 가능성이 있다. 이러한 코팅 두께는 확산되는 영역, 경제성 등을 고려할 때 5 μm 의 두께로 코팅하는 것이 가장 바람직한 것으로 나타났다.
- [0028] 이러한 반응층(120)으로 Mo를 코팅할 경우, PVD 방식 중 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 1.0×10^{-6} Torr 미만의 기저압으로 하고, Ar(아르곤, 99.999%) 10 - 30 sccm을 주입하며, RF power를 50-200 W로 하여 코팅할 수 있다.
- [0029] 금속 탄화물층(130)은 SiC, MoC, TaC 등을 포함하며, 후출하는 기지층(140)을 기판으로 하여 RF 마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering) 장치에서 SiC, MoC, TaC 중 선택된 하나의 타겟을 사용하여 7-30 μm (바람직하게는 20 μm) 두께로 증착될 수 있다.
- [0030] 여기에서, 금속 탄화물층(130)층의 증착 조건을 설명하면, 증착 전 증착 챔버 내의 기저압(base pressure)은 1.0×10^{-6} Torr - 7.0×10^{-6} Torr(바람직하게는 4.0×10^{-6} Torr)가 되게 하고, Ar(아르곤, 99.999%)을 주입하여 증착 중에 가동압력(working pressure)이 4.0×10^{-4} Torr - 5.0×10^{-4} Torr(바람직하게는 4.5×10^{-4} Torr)를 유지하며, 반응층(120)과 타겟 사이의 거리는 100-200mm(바람직하게는 150mm), Rf power는 300-450W(바람직하게는 400W)로 증착될 수 있다.
- [0031] 이 후, 반응층(120)이 증착된 레늄 합금층(110)과 금속 탄화물층(130)이 증착된 기지층(140)을 서로 마주보게 한 후, 고온 가압 장치에서 확산 접합하고, Ar 분위기의 튜브 가열로에 넣어 $1500 - 1600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 40-180분(바람직하게는 2시간) 동안 열처리를 수행할 수 있다. 여기에서, 열처리 동안의 압력은 15-30 Mpa(바람직하게는 25 Mpa)를 유지하도록 조절할 수 있다.
- [0032] 한편, 상술한 바와 같은 기지층(140)은 구조체의 경량화와 내열특성을 유지하는 기지(matrix) 재료인 것으로, 흑연(Graphite) 기지재, 탄소섬유 강화 탄소 복합재(Carbon fiber reinforced carbon Composites, C_f/SiC) 중 선택된 하나의 기지 재료를 포함할 수 있다.
- [0033] 따라서, 본 발명은 기지층, 금속탄화물층 및 레늄 합금층의 구조를 갖는 초고온 내열 부품에 사용되는 접합 구조체에서 금속탄화물층과 합금층의 사이에 반응층을 형성함으로써, 금속탄화물층 및 레늄 합금층의 접합 시 계면에서의 σ 상 발생을 방지할 수 있고, 초고온 환경에서 열충격 및 고압에 강하고 견고한 초고온 내열 부품용

접합 구조체를 제공할 수 있다.

[0034] 그리고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 초고온 내열 부품용 접합 구조체를 제조하는 과정을 나타낸 도면이다. 여기에서, 상술한 바와 같이 도 1을 참조하여 설명한 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 도면부호로 하고, 구체적인 공정 조건 또한 도 1을 참조하여 설명하였기에 이하에서는 생략하기로 한다.

[0035] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 초고온 내열 부품용 접합 구조체는 기지층(140)의 종류에 따라 다양한 제조 과정으로 접합 구조체를 제조할 수 있는데, 먼저 레늄 합금을 제조한 후 표면을 연마하여 레늄 합금층(110)을 제조하고, 레늄 합금층(120)의 표면에 반응층(120)을 증착하여 레늄 합금층(110) 및 반응층(120)을 포함하는 구조물(A)을 제조할 수 있다.

[0036] 한편, 고온의 조건에서 가압 확산접합하기 위한 구조물을 기지재료의 종류에 따라 다양한 방식으로 제조할 수 있는데, 첫째, 기지층(140)으로 흑연 기지재를 사용할 경우 흑연 기판의 상부에 금속 탄화물을 증착하여 기지층(140) 및 금속 탄화물층(130)을 포함하는 구조물(B1)을 제조할 수 있다.

[0037] 둘째, 기지층(140)으로 흑연 기지재를 사용할 경우 흑연 기관의 상부에 금속을 증착한 후, 열처리를 통해 금속 탄화물로 전환시켜 기지층(140) 및 금속 탄화물층(130)을 포함하는 구조물(B2)을 제조할 수 있다.

[0038] 셋째, 기지층(140)으로 탄소섬유 강화 탄소 복합재(C_f/SiC)를 사용할 경우 탄소섬유 강화 금속 탄화물 기판에 금속탄화물을 증착하여 기지층(140) 및 금속 탄화물층(130)을 포함하는 구조물(B3)을 제조할 수 있다.

[0039] 이 후에, A 구조물에 B1 구조물, B2 구조물 및 B3 구조물 중 어느 하나의 구조물을 고온에서 가압 확산접합함으로써, 본 발명의 실시예에 따른 초고온 내열 부품용 접합 구조체를 제조할 수 있다.

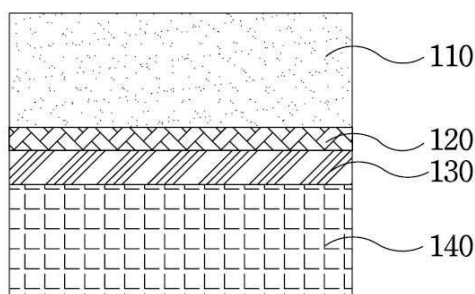
[0040] 이상의 설명에서는 본 발명의 실시예를 제시하여 설명하였으나 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함을 쉽게 알 수 있을 것이다.

부호의 설명

[0041] 110 : 레늄 합금층 120 : 반응층
 130 : 금속 탄화물층 140 : 기지층

도면

도면1



도면2

