



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2012-0044712

(43) 공개일자

2012년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 4/06 (2006.01)

C23C 4/18 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2010-0106160

(22) 출원일자

2010년10월28일

심사청구일자

2010년10월28일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

경북대학교 산학협력단

대구광역시 북구 대학로 80 (산격동, 경북대학교)

(72) 발명자

박준식

서울특별시 용산구 이촌동 301-162 현대아파트 33-504

이승훈

대구광역시 북구 대현로21길 27-1, 풀하우스 202호 (대현동)

(74) 대리인

나동규

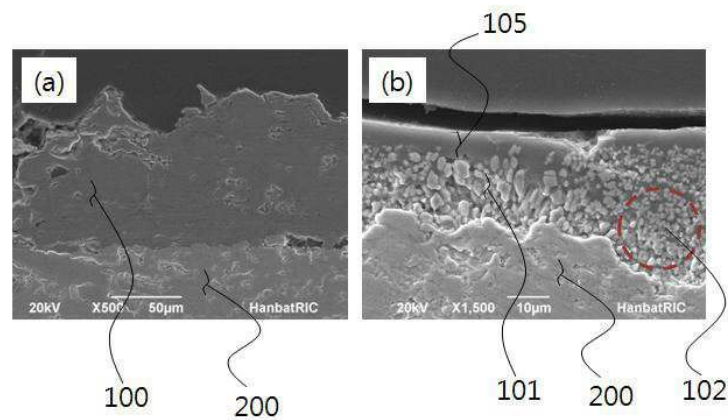
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 내산화 MO-Si-B합금의 제조 방법과 MO-Si-B계 내열제품

(57) 요약

본 발명은, Mo-Si-B계 기저합금을 준비하는 단계와 상기 기저합금의 표면에 Ti를 코팅하는 단계 및 상기 Ti로 코팅된 기저합금을 1000℃ ~ 1200℃에서 산화처리 하는 단계를 포함하는 내산화성 증가를 위한 Ti 코팅층이 형성된 Mo-Si-B합금의 제조 방법과 이 방법으로 제조된 Mo-Si-B계 내열제품에 관한 것이다.

대표도 - 도6



특허청구의 범위

청구항 1

Mo-Si-B계 기저합금을 준비하는 단계;

상기 기저합금의 표면에 Ti를 코팅하는 단계; 및

상기 Ti로 코팅된 기저합금을 1000℃ ? 1200℃에서 산화처리 하는 단계;를 포함하는, 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 기저합금을 준비하는 단계는,

Mo, Si, B 합금원소를 진공 용해로에서 용해 시, 시료의 편석을 줄이기 위하여 용해액을 반복적으로 교반시키는 단계를 포함하는, 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 기저합금을 준비하는 단계에 의해 제조된 합금은,

Mo-9at%Si-16at%B의 조성으로 이루어지는, 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 기저합금의 표면을 코팅하는 코팅재는,

순수한 Ti를 포함하는 가스혼합체로 이루어진, 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 Ti 코팅은,

고온 용사법에 의하여 이루어지는, 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 산화처리 단계는,

상기 코팅된 Ti가 TiO₂로 산화되면서 기저합금의 표면에 코팅층을 형성하여 Mo-Si-B계 합금의 내산화성을 증가시키는 단계를 포함하는, 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 코팅층은,

불규산염을 포함하는 확산방지층과 TiO_2 를 포함하는 Ti 산화층으로 이루어지는, 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 확산방지층 내부에서는,

상기 확산방지층의 표면에 형성된 상기 Ti 산화층을 확산하여 유입된 산소에 의해 상기 기저합금 중의 Mo가 MoO_2 와 MoO_3 로 산화되어 Mo산화물을 형성시키는 것을 특징으로 하는, 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 MoO_2 는 상기 확산 방지층 내부에서 Mo와 O_2 로 환원되는 것을 특징으로 하는, 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 MoO_3 는 표면의 상기 Ti 산화층을 확산하여 기화되는 것을 특징으로 하는, 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 산화처리는,

상기 기저합금을 최소 25시간 동안 산화시키는, 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법.

청구항 12

청구항 1 내지 11 중 선택된 하나의 방법으로 제조된 Mo-Si-B계 내열제품.

청구항 13

Mo-Si-B 합금층;

상기 Mo-Si-B 합금층의 표면에 형성된 확산방지층;

상기 확산방지층 내부에 포함되어 있는 Mo 산화물; 및

상기 확산방지층 표면에 형성된 Ti 산화층;을 포함하는, Mo-Si-B 계 내열제품.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 Mo-Si-B 합금층은,

주조 시에 순수 Mo부분과 Mo_5SiB_2 부분으로 분리되어 2상평형을 이루며 응고되는 것을 특징으로 하는, Mo-Si-B 계 내열제품.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 확산방지층은,

붕규산염(borosilicate)으로 이루어진 것을 특징으로 하는, Mo-Si-B 계 내열제품.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 붕규산염은,

Si, B 또는 Si 산화물, B 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는, Mo-Si-B 계 내열제품.

청구항 17

청구항 13에 있어서,

상기 확산방지층은,

MoO_2 와 MoO_3 가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는, Mo-Si-B 계 내열제품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 Mo-Si-B합금의 내산화성을 증가시키기 위하여 Ti 코팅층을 형성하는 방법과 이 방법으로 제조된 Mo-Si-B계 내열제품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 초내열 합금이란 고온에서의 사용에 견디는 것을 주요 목적으로 만들어진 합금으로 초합금, 입자분산강화합금, 결정제어합금을 통칭한다. 구체적으로는, 보통 700°C 이상의 고온에 견딜 수 있도록 만들어지며, 제트 엔진의 터빈 날개 등에 사용된다.

[0003] 초내열 합금은 제트 엔진이 실용화되기 시작하면서 활발한 기술개발이 이루어져 항공기를 비롯하여 많은 분야에 서 이용되고 있다. 이러한 초내열 합금은 발전용 가스터빈과 항공기 및 선박 등 추진기관에 고온용 소재로 사용되며, 일반적으로 Ni, Co, Fe계 합금이 상용화되고 있다. 초내열 합금은 주조용과 단조용 합금이 있는데, 대부분 10여 종 이상의 다량의 합금원소를 함유하고 있다. 주조용 합금은 상대적으로 고온강도가 우수한 반면 성형

성이 떨어진다. 그러므로, 용해 및 주조법을 이용하여 블레이드(blade), 베인(vane) 등의 부품을 제조하는데에 사용한다.

[0004] Mo-Si-B 합금은 Ni기 초내열합금을 대체하여 높은 온도에서 사용하기 위하여 개발된 합금으로서 고온에서 매우 높은 고강도를 갖는다. 또한, Mo_5SiB_2 금속간 화합물은 연성이 매우 높은 Mo과 열역학적으로 안정하다. 특히, Mo와 Mo_5SiB_2 는 응고시에 2상평형을 이룸으로써, 제2의 열처리를 동반할 필요가 없이 주조 후에 바로 제품에 응용이 가능하다. Mo-Si-B 합금은 Ni기 초내열합금을 대체할 수 있는 가능성을 가진 재료이다.

[0005] 하지만, Mo-Si-B 합금은 고온에서 내산화성의 매우 좋지 않으므로, 내산화성을 증가시키기 위하여 코팅이 필요한 경우도 있다.

[0006] 기존에는 (1) SiO_2 및 TiO_2 등의 산화물을 코팅하여, 산화노출 시에 합금으로 확산 되는 산소의 양을 줄이기 위한 산화물 코팅방법과 (2) 확산 코팅을 통하여 표면에 Si의 함량을 높이기 위한 방법이 사용되어졌다.

[0007] 본 발명에서는 기존에 활용되고 있는 용사 코팅방식이 적용되지만, 코팅재에 있어서 순수한 금속을 전구체로 활용한 사례가 보고되고 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 Mo-Si-B 합금의 표면에 순수한 Ti를 용사 코팅한 후 산화시켜 TiO_2 코팅층을 형성함으로써, 내산화성이 향상되고 Ni기 초내열 합금을 대체할 수 있는 내산화 코팅층이 형성된 Mo-Si-B합금의 제조 방법과 이를 이 방법으로 제조된 Mo-Si-B계 내열제품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 과제를 실현하기 위한 본 발명의 일실시예와 관련된 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법은, Mo-Si-B계 기저합금을 준비하는 단계와 상기 기저합금의 표면에 Ti를 코팅하는 단계 및 상기 Ti로 코팅된 기저합금을 1000°C ? 1200°C 에서 산화처리 하는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 기저합금을 준비하는 단계는 Mo, Si, B 합금원소를 진공 용해로에서 용해 시, 시료의 편석을 줄이기 위하여 용해액을 반복적으로 교반시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 기저합금을 준비하는 단계에 의해 제조된 합금은 Mo-9at%Si-16at%B의 조성으로 이루어질 수 있다.

[0012] 상기 기저합금의 표면을 코팅하는 코팅재는 순수한 Ti를 포함하는 가스혼합체로 이루어질 수 있다.

[0013] 상기 Ti 코팅은 고온 용사법에 의하여 이루어질 수 있다.

[0014] 상기 산화처리 단계는 상기 코팅된 Ti가 TiO_2 로 산화되면서 기저합금의 표면에 코팅층을 형성하여 Mo-Si-B계 합금의 내산화성을 증가시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 코팅층은 붕규산염을 포함하는 확산방지층과 TiO_2 를 포함하는 Ti 산화층으로 이루어질 수 있다.

[0016] 상기 확산방지층 내부에서는 상기 확산방지층의 표면에 형성된 상기 Ti 산화층을 확산하여 유입된 산소에 의해 상기 기저합금 중의 Mo가 MoO_2 와 MoO_3 로 산화되어 Mo산화물을 형성시킬 수 있다.

[0017] 상기 MoO_2 는 상기 확산 방지층 내부에서 Mo와 O_2 로 환원되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 상기 MoO_3 는 표면의 상기 Ti 산화층을 확산하여 기화되는 것을 특징으로 할 수 있다.

- [0019] 상기 산화처리는 상기 기저합금을 최소 25시간 동안 산화시킬 수 있다.
- [0020] 상기한 과제를 실현하기 위한 본 발명의 일 실시예와 관련된 Mo-Si-B계 내열제품은, 청구항 1 내지 11 중 선택된 하나의 방법으로 제조된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0021] 상기한 과제를 실현하기 위한 본 발명의 일 실시예와 관련된 Mo-Si-B계 내열제품은 Mo-Si-B 합금층과 상기 Mo-Si-B 합금층의 표면에 형성된 확산방지층과 상기 확산방지층 내부에 포함되어 있는 Mo 산화물 및 상기 확산방지층 표면에 형성된 Ti 산화층을 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 Mo-Si-B 합금층은 주조 시에 순수 Mo부분과 Mo_5SiB_2 부분으로 분리되어 2상평형을 이루며 응고되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0023] 상기 확산방지층은 붕규산염(borosilicate)으로 이루어진 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0024] 상기 붕규산염은 Si, B 또는 Si 산화물, B 산화물을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0025] 상기 확산방지층은 MoO_2 와 MoO_3 가 포함되어 있는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 상기와 같이 구성되는 본 발명에 일 실시예와 관련된 내산화성 증가를 위한 Ti 코팅층이 형성된 Mo-Si-B합금의 제조 방법에 의하면, 순수한 Ti를 코팅하여 산화시킴으로써 내산화성이 취약한 Mo-Si-B 합금의 내산화성을 증가시킬 수 있다. 뿐만아니라, 이를 이용한 방법으로 제조된 Mo-Si-B계 내열제품에 의하면, Ni기 초내열 합금을 대체하여 활용 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1(a)~(c)은 본 발명의 실시를 위한 코팅되지 않은 기저합금 시험편을 산화실험 한 후의 단계적인 외관의 변화를 보여주기 위한 사진이다.
- 도 2(a)는 본 발명의 실시를 위한 진공에서 주조한 기저합금을 연마시킨 시험편의 코팅 처리 전 사진이다.
- 도 2(b)는 본 발명의 일실시예와 관련된 기저합금 시험편을 순수한 Ti로 코팅 처리 후 사진이다.
- 도 2(c)는 본 발명의 일실시예와 관련된 코팅된 기저합금 시험편을 산화처리 한 후 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 의한 Ti 코팅된 기저합금 시험편의 산화처리 시간에 따른 XRD 분석결과이다.
- 도 4는 Ti가 코팅되지 않은 경우 기저합금 시험편을 산화 처리한 후의 생성되는 조직을 나타낸 개략도이다.
- 도 5는 본 발명에서 Mo-Si-B합금 표면에 Ti 코팅을 한 후 산화처리를 통해 생성된 내산화성을 증대시키는 미세 조직의 개략도이다.
- 도 6(a)는 본 발명의 일실시예와 관련된 내산화성 증가를 위한 Ti 코팅층이 형성된 Mo-Si-B합금을 1시간 열처리 한 후의 SEM사진이다.
- 도 6(b)는 본 발명의 일실시예와 관련된 내산화성 증가를 위한 Ti 코팅층이 형성된 Mo-Si-B합금을 25시간 산화 처리한 후의 SEM사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법과 Mo-Si-B계 내열제품에 대하여 첨부한 도면 및 사진을 참조하여 상세히 설명한다. 본 명세서에서는 서로 다른 실시예라도 동일·유사한 구성에 대해서는 동일·유사한 참조번호를 부여하고, 그 설명은 처음 설명으로 갈음한다.
- [0029] 도 1(a)~(c)은 본 발명의 실시를 위한 코팅되지 않은 기저합금 시험편을 산화실험 한 후의 단계적인 외관의 변화를 보여주기 위한 사진이다.

- [0030] 기저합금(200)이 되는 Mo-Si-B 합금은 주조 시 순수한 Mo와 Mo_5SiB_2 (이하 T2라 표기될 수 있음)의 2상으로 상평형을 이루어 응고될 수 있다. 상기 순수한 Mo 성분은 산화성이 매우 높아 공기 중의 산소를 충분히 공급받아 MoO_3 로 빠르게 산화될 수 있다. MoO_3 는 휘발성이 매우 좋아 기저합금(200)의 표면에 MoO_3 가 휘발된 영역에 부분적으로 불규칙하게 형성된 흔적을 남길 수 있다(도 1(a)). 도 1(b)와 도 1(c)에 따르면 상기 형성된 흔적이 모두 메워진 것으로 보이지만, 이것은 MoO_3 의 휘발이 지속적으로 이루어졌다는 것을 의미하며, 산화에 의한 MoO_3 의 휘발현상은 이후에도 지속적으로 이루어지게 된다. Mo-Si-B 합금이 매우 높은 내열성과 고강도의 특징이 있음에도 불구하고 이와 같이 산화에 매우 취약하므로, Mo-Si-B 합금의 내산화성 증가를 위한 코팅처리는 필수적이라 할 수 있다.
- [0031] 도 2(a)는 본 발명의 실시를 위한 진공에서 주조한 기저합금을 연마시킨 시험편의 코팅 처리 전 사진이고, 도 2(b)는 본 발명의 일실시예와 관련된 기저합금 시험편을 순수한 Ti로 코팅 처리 후 사진이고, 도 2(c)는 본 발명의 일실시예와 관련된 코팅된 기저합금 시험편을 산화처리 한 후 사진이다.
- [0032] 본 사진을 참조하면, 본 발명을 위한 일실시예는 Mo-Si-B계 기저합금(200)을 준비하는 단계와 상기 기저합금(200)의 표면에 Ti를 코팅하는 단계와 상기 Ti로 코팅된 기저합금(200)을 1000℃ 내지 1200℃에서 산화처리 하는 단계로 이루어질 수 있다.
- [0033] Mo-Si-B계 기저합금(200)은 원하는 합금 조성을 얻기 위해서 각각 99.99%의 순도를 갖는 Mo, Si, B를 아르곤(Ar) 가스 분위기 하의 진공 용해로 내에서 전기용해 할 수 있다. 또한, 전기 용해 중에 용해액을 교반시킴으로써 합금 성분의 편석을 줄일 수 있다. 용해액의 교반은 반복적으로 이루어질 수 있다. 구체적으로는 3회 정도의 반복이 이루어질 수 있다.
- [0034] 기저합금(200)은 Mo-9at%Si-16at%B의 조성으로 형성될 수 있다. 기저합금(200)이 형성되면 연마 등의 과정을 통해 기저합금(200) 표면(100)을 매끈하게 형성하도록 할 수 있다.
- [0035] 기저합금(200)의 표면에 Ti를 코팅하는 단계는 고온용사법을 이용하여 이루어질 수 있다. 코팅을 위한 코팅재는 순수한 Ti를 포함하는 가스혼합체로 이루어 질 수 있다. 구체적으로는 순수한 Ti와 아르곤, 수소등의 가스혼합체 일 수 있다. 코팅을 위한 용사는 46 ℓ/min의 아르곤과 6 ℓ/min의 수소와 100 gr/min의 순수한 Ti를 공급받아 5 ℓ/min의 속도로 용사시킨다. 아르곤과 수소 가스를 공급받는 분당 속도에 비하여 Ti를 공급받은 후 용사시키는 속도가 낮은 경우, 코팅재가 분사되는 압력을 증가시켜 코팅층의 밀착 정도를 높이는 효과를 얻을 수 있다. 본 발명의 일실시예에 의한 코팅 시, 전술된 바와 같이 46 ℓ/min의 아르곤과 6 ℓ/min의 수소와 100 gr/min의 순수한 Ti를 공급받아 5 ℓ/min의 속도로 용사가 이루어져 밀착 정도가 높은 코팅층을 얻을 수 있다. 코팅층의 밀착 정도는 외관을 관찰하여 확인 할 수 있으며, 외관에 대한 설명은 도 2(a)와 도 2(b)에 대한 설명에서 후술한다. 본 발명에서 코팅을 위한 용사는 보다 효과적인 Ti 코팅층(100)을 형성하기 위하여 반복적으로 이루어질 수 있다. 구체적으로는 6회 이상 반복되는 것이 가능하다.
- [0036] 도 2(a)와 도 2(b)에서 코팅 전과 코팅 후의 외관을 확인할 수 있으며, 확인 결과 기저합금(200) 시험편과 그 표면에 코팅된 시험편의 외관에서 Ti 코팅층(100)이 기저합금(200)에 잘 밀착되어 코팅되었음을 확인할 수 있다.
- [0037] 일반적인 코팅의 경우, 코팅 처리 후 고온에서 장시간 산화처리 과정을 거치게 되면 본 재료와 코팅재가 분리되는 현상이 쉽게 발생 될 수 있다. 도 2(b)와 도 2(c)를 참조하면, 본 발명에 의한 Ti 코팅과정과 산화처리과정을 거치는 경우, 이러한 분리현상이 발생 되지 않는 것으로 확인된다.
- [0038] 코팅된 기저합금(200)의 산화처리는 1000℃ 내지 1200℃의 온도범위 내에서 이루어질 수 있다. 구체적으로는 1100℃의 온도가 바람직할 수 있다. 산화처리를 위한 튜브로의 온도가 원하는 온도범위 내에 도달하는 것을 확인한다. 이후, 산화처리를 위한 시험편을 튜브로의 내부에 위치시켜 산화처리 한다. 산화처리는 최소 25시간 이상 튜브로 내부에서 진행될 수 있다. Ti 코팅된 기저합금(200)이 산화처리된 후의 시험편의 표면(도 2(b))이 산화처리 이전의 Ti 용사된 시험편의 표면(도 2(c))보다 더욱 매끄럽게 형성되었음을 확인할 수 있다. 도 2(c)를 참조하여 산화처리 후 Ti 코팅된 시험편의 표면이 매끄러워진 것을 통해 Ti 코팅층(100)이 산화처리 전보다 더 치밀화 되었음을 알 수 있다. 또한, 기저합금(200)과 Ti 코팅층(100)의 밀착 정도가 높은 것을 확인할 수 있다.
- [0039] 산화처리를 통하여 기저합금(200)의 표면에 코팅된 순수한 Ti가 TiO_2 로 산화되면서 Mo-Si-B 합금의 내산화성이

증가 된다. 상기 TiO_2 의 형성이 치밀하게 될수록 내산화성은 더욱 증가 된다.

[0040] 도 3은 본 발명의 일실시예에 의한 Ti 코팅된 기저합금 시험편의 산화처리 시간에 따른 XRD 분석결과이다.

[0041] 제조된 기저합금(200)의 초기 Ti 코팅층(100)과 산화 후의 Ti 코팅층(100)의 상을 분석하고 코팅된 시험편이 비정질임을 확인하기 위하여 X-선 회절기(Regaku, monochromatic Cu K radiation)를 이용하여 조사하였다. X-선 회절 분석은 Cu target($\lambda=1.5406$, $K\alpha_1$ 선)을 이용하고, 튜브 전압은 50 kV, 전류는 200 mA를 인가하여 실험 하였다. X선 회절 스펙트럼은 연속 주사의 방법으로 20° 내지 80° 의 주사범위에서 0.05° 간격마다 $4^\circ/\text{min}$ 의 속도로 주사되었다. 또한 순수한 Ti 분말(Ti powder), 코팅 처리 직후(As-cast), 산화 처리 1시간 후, 산화처리 5시간 후, 산화처리 25시간 경과 후의 시험편의 X선 회절에 의하여 분석하였다.

[0042] 도 3(a)~(e)를 참조한, 시험편의 X선 회절 분석 결과에 따르면, 하단부터 상단방향으로 5개의 분석 그래프를 확인할 수 있다. 도 3(a) Ti 분말과 도 3(b) 코팅 처리 직후의 X-ray 피크의 형태로 두 물질이 거의 유사한 것을 알 수 있다. 이를 통하여, 기저합금(200)의 표면에 순수한 Ti를 이용한 코팅 처리가 되었음을 확인할 수 있다. 도 3(c) 산화처리 1시간 후와 도 3(d) 산화처리 5시간 후 및 도 3(e) 산화처리 25시간 후의 그래프의 X-ray 피크 부분이 동일한 것에서 세 물질이 거의 유사한 것을 알 수 있다. 이를 통하여, 산화처리 과정에서 생성된 물질의 영향으로 볼 수 있다. 상세하게는 산화처리 시간이 경과함에 따라 Ti가 산화되어 TiO_2 가 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[0043] 도 4는 Ti가 코팅되지 않은 경우 기저합금 시험편을 산화 처리한 후의 생성되는 조직을 나타낸 개략도이다.

[0044] Mo-Si-B 기저합금(200)은 주조 시, 순수한 Mo와 Mo_5SiB_2 (이하 T2로 칭함)로 구성되는 2가지 상이 상평형을 이루며 응고된다. 기저합금(200)은 2상 평형으로 이루어져 열역학적으로 매우 안정하다. 기저합금(200) 중의 Mo는 산화력이 매우 높아 산소 분위기 하에서 쉽게 산화될 수 있다.

[0045] 본 도면을 참조하여, Ti가 코팅되지 않은 기저합금(200)의 산화 상태를 초기와 최종 상태로 비교하여 설명한다. 산화초기에는 기저합금(200) 표면의 Mo 영역에서는 Mo가 산화되어 MoO_3 가 형성되어 휘발된다. 또한, T2 영역에서는 T2가 산화되어 붕규산염이 형성된다. 이러한 산화현상은 매우 쉽게 이루어질 수 있다. 최종단계의 기저합금(200)의 표면에는 초기에 T2의 산화물로 형성되었던 비정질 붕규산염이 주변으로 퍼짐으로써 기저합금(200)의 표면이 붕규산염 층으로 뒤덮이게 된다. 붕규산염 층은 산소 투과력이 좋으므로 기저합금(200) 표면에 비정질 층이 생성되었음에도 불구하고 지속적으로 산화현상이 발생 될 수 있다. 이러한 산화현상의 발생으로 Mo-Si-B계 내열제품의 활용을 위하여, Mo-Si-B계 내열제품의 코팅처리가 필수적으로 요구될 수 있다.

[0046] 도 5는 본 발명에서 Mo-Si-B합금 표면에 Ti 코팅을 한 후 산화처리를 통해 생성된 내산화성을 증대시키는 미세 조직의 개략도이다.

[0047] 본 도면을 참조하여, 본 발명의 일실시예에 따른 Ti가 코팅된 기저합금(200)의 산화 상태를 초기와 최종 상태로 비교하여 설명한다. Ti 코팅된 기저합금(200) 산화초기에는 표면에서 Ti 코팅층(100)을 투과 확산된 산소에 의하여 형성된 Mo 산화물(102)이 또다시 Ti 코팅층(100)을 투과하여 휘발된다. 또한 T2 영역에서는 Ti 코팅층(100)과 기저합금(200)의 표면 사이에 미량의 붕규산염이 형성된다. 이러한 산화현상은 지속적으로 이루어지다가 Ti 코팅층(100) 외피면에서 TiO_2 가 형성되기 시작하면서 점차 산소 투과 정도가 줄어든다. 최종 단계의 Ti 코팅된 기저합금(200)의 표면에는 확산방지층(101)과 Ti 산화층(105)으로 구성된 Ti 코팅층(100)이 형성된다.

[0048] 확산방지층(101)은 붕규산염의 생성 정도가 증가되어 주변으로 퍼짐으로써 기저합금(200)의 표면에 형성된 붕규산염층이다. 확산방지층(101)은 내부에 Mo 산화물(102) 알갱이를 포함한다. 산소 분위기 하에서는 충분한 산소에 의하여 MoO_3 가 형성되고 Ti 코팅층(100)을 투과하여 휘발된다. 그러나, Ti 산화층(105)이 형성되면서 유입되는 산소의 양이 줄어들면 MoO_2 가 형성된다. 확산방지층(101)은 Ti 산화층(105)이 형성되는 동안, 기저합금(200)의 표면에 비정질의 막을 형성하여 산소와의 직접적인 접촉을 막아줌으로써 기저합금(200)의 산화속도를 낮추는 역할을 한다.

- [0049] 확산방지층(101)의 표면에는 코팅된 Ti가 산화되어 Ti 산화층(105)이 형성된다. 구체적으로는 Ti 산화층(105)은 TiO_2 이다. Ti 산화층(105)은 시간이 지남에 따라 치밀화되며, 치밀화 될수록 매우 높은 내산화성을 가진다.
- [0050] 도 5에서 전술된, Ti 코팅된 기저합금(200) 시험편의 Ti 코팅층(100)과 Ti 산화층(105)을 확인하기 위하여, 코팅된 시험편을 표면에 수직으로 절단하여 SEM(주사전자현미경)으로 관찰하였다.
- [0051] 도 6(a)는 본 발명의 일실시예와 관련된 내산화성 증가를 위한 Ti 코팅층이 형성된 Mo-Si-B합금을 1시간 열처리 한 후의 SEM사진이다.
- [0052] 본 사진을 참조하면, 기저합금(200)의 표면에 전구체로서의 순수한 Ti가 코팅층(100)을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다. Ti 코팅층(100)은 용사에 의해 $100\mu m$ 내외의 두께로 불규칙하게 형성되었다. Ti가 코팅된 이후 1시간 동안 산화처리가 되었지만 기저합금(200)과 Ti 코팅층(100)의 별다른 변화가 관찰되지 않는다. 이를 통하여, 산화처리는 1시간 이상 진행되어야 본 발명에서 얻고자하는 Ti 산화층(105)이 형성될 것으로 예측할 수 있다.
- [0053] 완벽한 산화를 위해서는 장시간 처리하는 것이 좋다. 그러나, 산업적으로 제품을 생산하기 위해서는 최적시간 산화처리 하는 것이 필요하다.
- [0054] 도 6(b)는 본 발명의 일실시예와 관련된 내산화성 증가를 위한 Ti 코팅층이 형성된 Mo-Si-B합금을 25시간 산화 처리한 후의 SEM사진이다.
- [0055] 본 사진을 참조하면, Ti 코팅층(100)이 확산방지층(101)과 Ti 산화층(105)으로 이루어지는 것을 확인할 수 있다.
- [0056] 확산방지층(101)은 기저합금(200)의 표면에 형성된 붕규산염(borosilicate) 영역을 말한다. 붕규산염은 밀도가 낮고 유동성을 갖는 비정질층으로서 Si, B 또는 Si 산화물, B 산화물을 포함한다. 상세하게는 SiO_2 와 B_2O_3 구성될 수 있다. 확산방지층(101) 내부에는 확산방지층(101) 표면의 Ti 산화층(105)으로부터 확산으로 유입된 산소에 의해 기저합금(200) 중의 Mo가 MoO_2 와 MoO_3 로 산화된 Mo 산화물(102) 알갱이들이 포함된다. 상기 MoO_2 는 확산방지층 내부에서 Mo와 O_2 로 다시 환원되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 MoO_3 는 표면의 상기 Ti 산화층(105)을 통하여 확산하여 공기 중으로 기화된다. MoO_3 는 휘발성이 매우 강하다.
- [0057] Ti 산화층(105)은 확산방지층(101) 표면에서 전구체인 순수한 Ti가 산화되어 TiO_2 층을 형성한 영역을 말한다. TiO_2 층은 Ti 코팅된 기저합금(200)의 외피를 둘러싸는 형태로 형성된다. TiO_2 의 형성 초기에는 분자간격이 산소 입자보다 넓으므로 산소의 투과 확산이 가능하고, 투과된 산소에 의해 Mo 산화물(102)이나 Ti 산화층(105)이 형성된다. 시간이 지남에 따라 TiO_2 형성층이 치밀화된다. 일반적으로, Ti는 산소 확산계수가 매우 낮으므로 TiO_2 의 형성층이 치밀화될 수록 내산화성은 매우 증가 된다. 본 실시예에서 Ti 산화층(105)은 산화처리가 25시간 정도 실시된 경우, 본 발명에 의한 Mo-Si-B계 내열제품을 활용하기에 적절한 내산화성을 갖는 것으로 나타났다.
- [0058] 내산화성의 정도는 산화층의 두께를 확인하여 측정할 수 있다. 도 6(a)은 산화처리 1시간 후의 SEM 사진으로서, 기저합금(200)과 Ti 코팅층(100) 이외의 다른 형성물을 확인 할 수 없다. 도 6(b)는 산화처리 25시간 후의 SEM 사진으로서, 전술된 바와 같이, 기저합금(200)과 확산방지층(101) 및 Ti 산화층(105)이 형성된 것을 확인할 수 있다. 산화처리가 25시간 이상 지속 된 경우, 외표면에 형성된 Ti 산화층(105)의 두께는 큰 변화가 없었다.
- [0059] 본 발명의 실시예에 의한 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법은 전술한 바와 같으며, 이를 이용하여 Mo-Si-B계 내열제품의 제조가 가능하다. 상기 Mo-Si-B계 내열제품은 Ni기 초내열합금의 대체품으로 활용할 수 있다.
- [0060] 내산화 코팅층이 형성된 Mo-Si-B계 내열제품은 Mo-Si-B 합금층과 상기 Mo-Si-B 합금층의 표면에 형성된 Ti 코팅층(100)으로 이루어지고, Ti 코팅층(100)은 확산방지층(101)과 상기 확산방지층(101) 내부에 형성되어 있는 Mo 산화물(102)과 상기 확산방지층(101) 표면에 형성된 Ti 산화층(105)으로 형성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0061] Mo-Si-B 합금층은 주조시, 순수 Mo 부분과 Mo_5SiB_2 부분으로 이루어진 2종류의 상이 혼재되어 있는 상태로 2상평형을 이루며 응고된다. 확산방지층(101)은 Si, B 또는 Si 산화물, B 산화물을 포함하는 붕규산염으로 이루어진다. 붕규산염은 밀도가 낮고 유동성이 높으므로 생성 후, 기저합금(200)의 표면에 퍼지도록 형성될 수 있다. 확산방지층(101)은 Mo 산화물(102)인 MoO_2 와 MoO_3 를 포함한다. Ti 산화층(105)은 TiO_2 가 치밀하게 형성될수록 내산화성이 높아진다.

[0062] 상기와 같이 구성되는 본 발명에 일 실시예와 관련된 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법에 의하면, 순수한 Ti를 코팅하여 산화시킴으로써 내산화성이 취약한 Mo-Si-B 합금의 내산화성을 증가시키는 효과와 동시에 이를 이용한 방법으로 제조된 Mo-Si-B계 내열제품에 의하면, Ni기 초내열 합금을 대체하여 활용 가능한 효과가 있다.

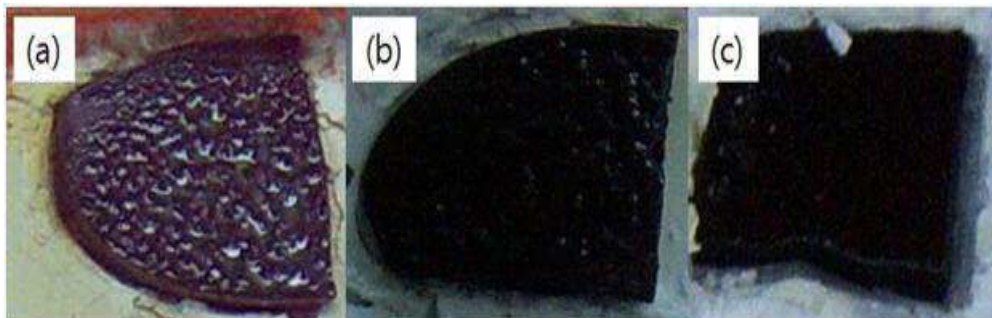
[0063] 상기와 같은 내산화 Mo-Si-B합금의 제조 방법과 Mo-Si-B계 내열제품은 위에서 설명된 실시예들의 구성과 작동 방식에 한정되는 것이 아니다. 상기 실시예들은 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 구성될 수도 있다.

부호의 설명

[0064]	100: Ti 코팅층	101: 확산방지층
	102: Mo 산화물	105: Ti 산화층
	200: 기저합금	Mo: 순수한 Mo 영역
	T2: Mo_5SiB_2 영역	

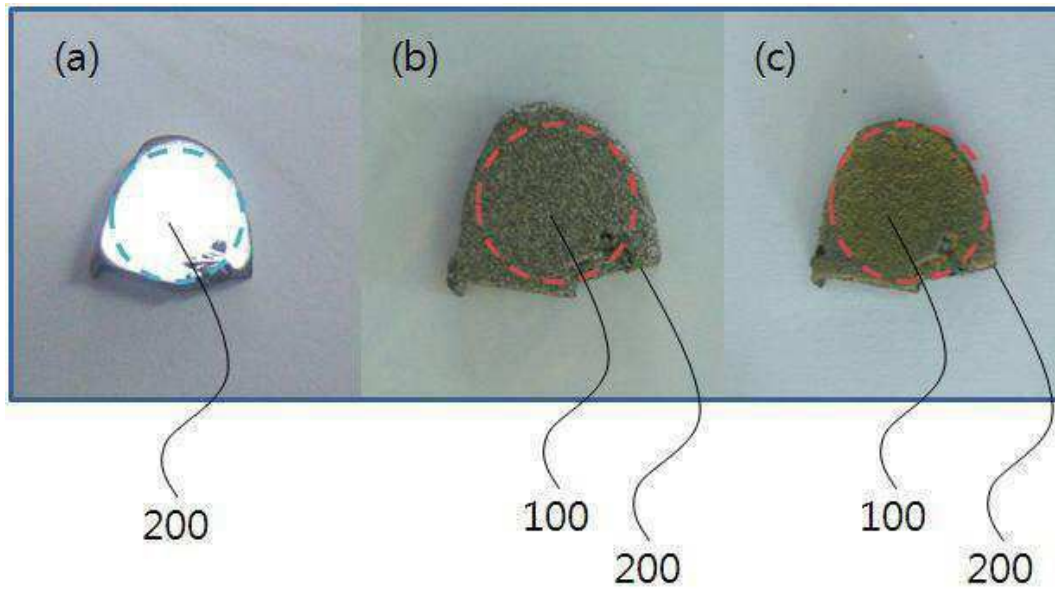
도면

도면1

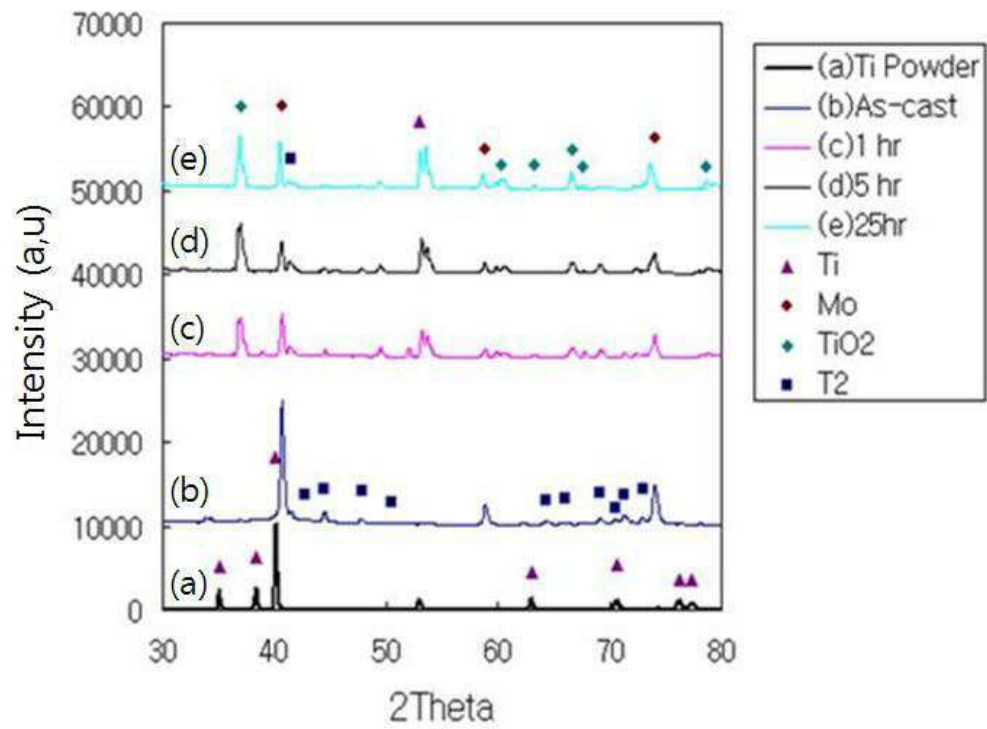


200

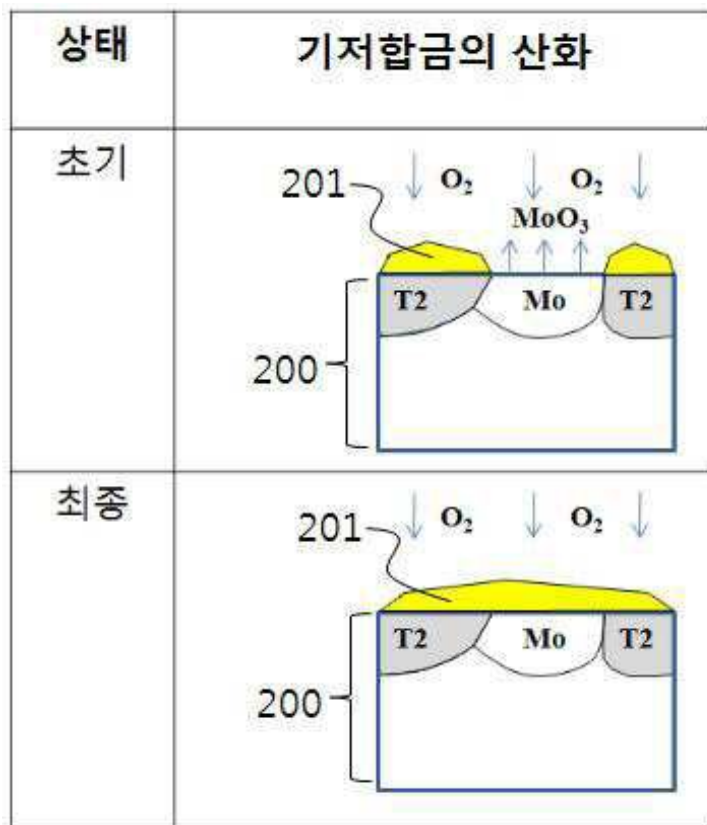
도면2



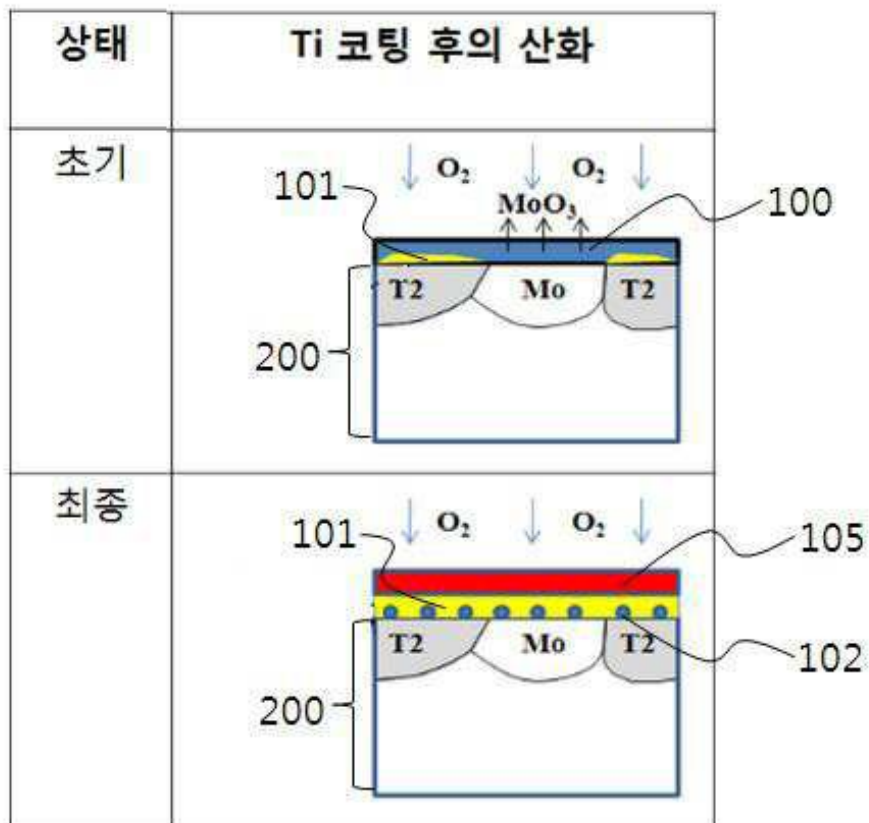
도면3



도면4



도면5



도면6

