



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월20일
(11) 등록번호 10-2102520
(24) 등록일자 2020년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 27/02 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 27/02 (2013.01)
C22C 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0030805
(22) 출원일자 2018년03월16일
심사청구일자 2018년03월16일
(65) 공개번호 10-2019-0109004
(43) 공개일자 2019년09월25일
(56) 선행기술조사문헌
CN104120325 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
박은수
경기도 수원시 팔달구 수성로232번길 7, 104동 403호
오현석
서울특별시 동작구 동작대로29길 119, 101동 140 4호
(74) 대리인
강문호

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 조현정

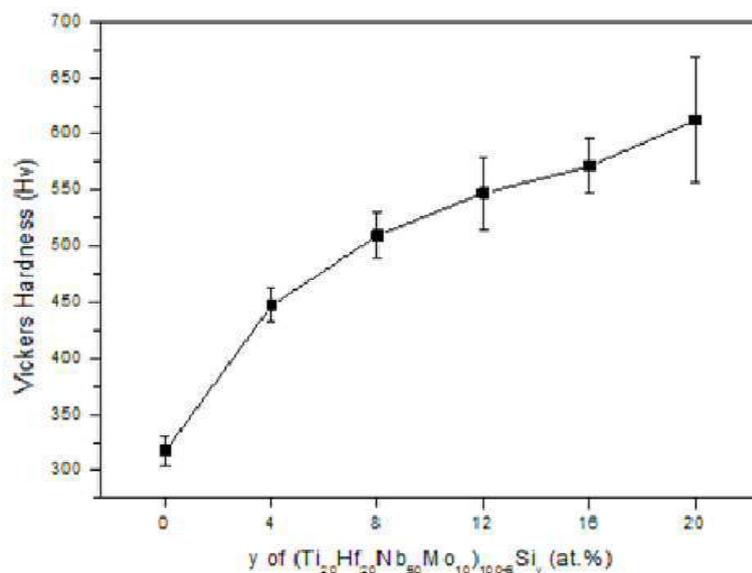
(54) 발명의 명칭 **고강도 고연신 컴플렉스 내화금속-규소화합물 복합재 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명에 의한 컴플렉스 고용합금 설계 기반 고강도 금속-규소화합물 복합재는 $(Ti_{20}Hf_{20}Nb_{60-x}Mo_x)_{100-y}Si_y$ ($10 \leq x \leq 30$, $4 \leq y \leq 20$ at.%)의 조성식으로 표현되고, 상기된 조성의 금속 기지를 구성하는 Ti, Hf, Nb, Mo의 분율이 10 at% 이상인 컴플렉스 고용합금의 금속 기지가 체심입방 결정 구조를 구성하는 것을 특징으로 한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



본 발명은, 컴플렉스 고용 합금의 연성 제어 인자인 원자가전자밀도 값이 5이하, 강도 제어 인자인 원자 크기 부정합 파라미터가 3.9% 이상으로 하는 고농도 내화금속 기지를 구성함으로써, 고농도 내화금속-규소복합재의 금속기지 부분의 연성을 부여하면서도 강도를 더욱 향상시킬 수 있는 효과가 있다. 또한, 컴플렉스 고용 합금의 느린 확산 효과에 의해 고온 열 안정성이 뛰어날 수 있다.

이와 같은 특성으로 인해 본 발명의 고강도 고연신 컴플렉스 내화금속-규소화합물 복합재는 현재 개발이 한창 진행 중인 미래형 가스터빈 블레이드 등 상대적으로 높은 가동온도 범위와 저온-고온 사이클 및 고압력의 복합 극한환경에 대응 가능하도록 하여 에너지 효율이 높은 미래형 발전소 건설에 필수 소재로 활용될 수 있다.

(72) 발명자

김일환

서울특별시 관악구 대학길 77 207호

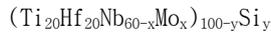
김상준

대구광역시 남구 삼각지3길 38-6

명세서

청구범위

청구항 1



(단, $10 \leq x \leq 30$, $4 \leq y \leq 20$ at.%)의 조성 분율로 표현되는 것을 특징으로 하고,

$$VEC = \sum_i e_i c_i$$

Si을 제외한 합금 구성에 대하여 VEC 와 같이 계산할 수 있는 원자가전자밀도(e_i : 각 용질 원소의 원자가전자, c_i : 각 용질 원소의 농도) 값이 5.0 이하의 값을 가져 상온 연성이 우수한 것을 특징으로 하고,

$$\epsilon_a = \sum_i \frac{2|a_i - \bar{a}|}{(a_i + \bar{a})} \times c_i$$

Si을 제외한 합금 구성에 대하여 ϵ_a 와 같이 계산할 수 있는 부정합 파라미터(a_i : 각 용질 원소의 원자반경, \bar{a} : 합금의 평균 원자 반경, c_i : 각 용질의 농도) 값이 3.9 이상을 가져 높은 강도를 가지는 것을 특징으로 하는 고강도 고연신 컴플렉스 내화금속-규소화합물 복합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

Al, Cr 및 B로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소가 전체 합금화 원소 대비 10 at.% 이하로 합금화 되어 산화 저항성이 향상된 것을 특징으로 하는 고강도 고연신 컴플렉스 내화금속-규소화합물 복합체.

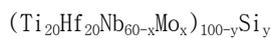
청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6



(단, $10 \leq x \leq 30$, $4 \leq y \leq 20$ at.%)의 조성 분율로 원료 물질을 준비하는 단계;

준비된 원료 물질을 균질하게 용해하는 단계;

의사 공정 반응을 가지는 TiHfNbMo의 4원계 합금과 Si이 냉각 공정 중, 합금 기지 내에 규소화합물을 석출시키는 단계로 구성하되,

$$VEC = \sum_i e_i c_i$$

Si를 제외한 합금 구성에 대하여 e_i 와 같이 계산할 수 있는 원자가전자밀도도(e_i : 각 용질 원소의 원자가전자, c_i : 각 용질 원소의 농도) 값이 5.0 이하의 값을 가져 연성이 우수하며,

$$\epsilon_a = \sum_i \frac{2|a_i - \bar{a}|}{(a_i + \bar{a})} \times c_i$$

Si를 제외한 합금 구성에 대하여 ϵ_a 와 같이 계산할 수 있는 부정합 파라미터 (a_i : 각 용질 원소의 원자반경, \bar{a} : 합금의 평균 원자 반경, c_i : 각 용질의 농도) 값이 3.9 이상을 가져 높은 강도를 가지는 것을 특징으로 하는 고강도 고연신 컴플렉스 내화금속-규소화합물 복합체의 제조 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

Al, Cr 및 B로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소가 전체 합금화 원소 대비 10 at.% 이하로 합금화 되어 산화 저항성이 향상된 것을 특징으로 하는 고강도 고연신 컴플렉스 내화금속-규소화합물 복합체의 제조 방법.

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 컴플렉스 내화금속-규소화합물 복합체에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 컴플렉스 고용합금 설계를 기반으로 한 고강도 고연신 컴플렉스 내화금속-규소화합물 복합체 조성 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 가스 터빈 블레이드와 같이 저온-고온 사이클 및 고압력의 복합 극한환경에서 사용되는 재료는 고온에서 우수한 기계적 특성을 요한다. 이러한 극한환경 소재로써 대표적으로 Ni기 초합금이 고온에서의 항복강도가 뛰어난 특성으로 인하여 주로 사용되나, Ni기 합금의 상대적으로 낮은 녹는점으로 인하여 800℃ 이상의 온도에서 연화가 일어나는 바, 1000℃ 이상의 고온에서도 안정적으로 활용 가능한 고온 구조재료 개발이 필요한 실정이다. 특히, 초합금을 구성하기 위한 첨가 원소 중 Al과 같은 저용점 원소는 초합금의 녹는점을 순수한 Ni (1455℃)대비 300 ℃ 가량 감소시켜 1000℃ 이상의 초고온 환경에서의 사용이 제한되고 있다.

[0003] 이런 문제에 대한 대안으로 Nb (2477℃), Mo (2623℃) 등의 고용점 내화금속 (refractory metal) 원소를 주원소로 하는 합금이 개발되어 왔다. 이러한 내화금속 원소를 주원소로 합금을 구성할 경우 녹는점이 매우 높다는 장점이 있으나, 내화금속 자체가 내산화성이 매우 취약할 뿐만 아니라 기계적 특성이 우수하지 않기 때문에, 실질적으로 고온 구조재료로의 사용이 어렵다.

[0004] 이러한 문제로 인하여 내화금속 원소를 주원소로 하는 원소는 Si를 첨가원소로 사용함으로써 산화 저항성을 증가시키기는 방향으로 소재 개발이 진행되어 왔으며, 이 경우 일정량의 내화 금속 원소들이 Si와 결합해 규소화합물을 형성하여 금속-규소화합물 복합체를 형성한다. Si 첨가를 통한 규소화합물의 형성은 고온에서의 산화저항성을 향상시킴과 동시에 크리프, 항복 강도와 같은 기계적 특성을 향상시키는 긍정적인 효과가 있지만, 규소화합물은 취성을 강하게 나타내기 때문에 다량의 규소화합물을 포함하는 경우 저온에서의 연성이 낮아 가공 및 취급이 어려운 단점이 있다. 이러한 이유로 고용점 내화금속 원소를 주원소로 하는 금속-규소화합물 복합체는 가스 터빈 블레이드와 같은 저온-고온 사이클 및 고압력의 복합 극한환경에서 사용되는 고온 구조재료의 사용이 어려운 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) Nb-base composites US5833773A

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Acta Materialia (2017, Vol. 122, pp. 448-511)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 킴플렉스 고용합금 설계를 기반으로 고농도 내화금속-규소화합물 복합재를 개발하여 고강도 고연신의 지속 가능성 (sustainability)이 우수한 합금재료를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 킴플렉스 고용합금 설계 기반 고농도 내화금속-규소화합물 복합재는, 금속 기지상이 킴플렉스 고용합금으로 구성되고 Si 첨가를 통해 내화금속원소를 가진 규소화합물을 석출시킨 고농도 내화금속-규소화합물 복합재로, $(Ti_{20}Hf_{20}Nb_{60-x}Mo_x)_{100-y}Si_y$ ($10 \leq x \leq 30$, $4 \leq y \leq 20$ at.%) 조성범위를 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 본 발명의 금속-규소화합물 복합재의 금속 기지는, 적어도 4개 이상의 내화 금속 원소를 각 10 at.% 이상 포함하도록 구성하여 체심입방 결정 구조의 킴플렉스 고용 합금을 형성함과 동시에, 5 이하의 낮은 원자가전자밀도 (valence electron concentration)를 가져 높은 연성을 가지도록 구성하고, Mo를 10 at.% 이상 포함하도록 하여 상온 및 고온 강도를 높일 수 있다. 구체적으로는 킴플렉스 고용 합금의 Mo 분율에 따라 원자가전자밀도가 상온 취성을 나타내는 경계인 5 이하인 4.7 ~ 4.9 범위를 가지도록 구성하여 상온에서 연성을 나타내며, 하기의 수식으로 계산되는 원자 크기 부정합 파라미터 (atomic size mismatch parameter, ϵ_a)가 3.9 % 이상으로 큰 값을 가지도록 하여 고강도 금속기지를 설계할 수 있다.

[0010]
$$\epsilon_a = \sum_i \frac{2|a_i - \bar{a}|}{(a_i + \bar{a})} \times c_i$$

[0011] (a_i : 각 용질 원소의 원자반경, \bar{a} : 합금의 평균 원자 반경, c_i : 각 용질의 농도)

[0012] 또한, 상기 조성에서 Si 첨가할 경우 M_5Si_3 (M = Ti, Hf, Nb, Mo)의 화학식을 가지는 내화금속-규소화합물이 형성되며, BCC 구조의 킴플렉스 고용 합금과 내화금속 규소화합물은 공정계 (eutectic system)를 이룬다. 특히, Si 함량의 증가에 따라 규소화합물의 부피 분율이 증가하며 이로 인해 상온 및 고온 강도는 증가하고 상온 연성은 감소한다. 본 발명에서 제시한 킴플렉스 내화금속 기지 조성에서의 Si 함량은 4 at.% 이상 20 at.% 이하로, Si의 함량이 4 at.% 보다 적은 경우 강도 향상이 미비하고, Si 함량이 20 at.% 초과될 경우 상온 취성파괴거동을 나타내는 문제를 지닌다.

[0013] 이러한 복합재 설계 결과로, 본 발명의 내화금속-규소화합물 복합재는 기지자체의 강도 특성과 Mo 분율과 Si 함량을 제어할 통한 연신 향상을 동시에 구현하여, 상온 연성을 확보함과 동시에 상온 및 고온에서 우수한 강도를 얻을 수 있다.

[0014] 또한, 킴플렉스 고용합금의 느린 확산 효과 (sluggish diffusion effect)로 확산에 의한 상변화가 억제되며, 이로 인해 고온 환경에서 미세구조 변화에 의해 발생하는 특성 열화에 대한 저항성이 크다는 장점이 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 내화금속-규소 화합물 복합재는 첨가원소로서 B, Al, Cr 으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이

상의 원소가 10 at.% 이내로 더 첨가하여 산화저항성을 향상시키도록 구성할 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, 금속-규소화합물 복합체의 금속 기지를 컴플렉스 고용 합금으로 구성하여 금속기지 내 Mo 분율이 증가함에 따라 컴플렉스 고용 합금의 고용 강화 효과를 통해 금속 기지의 강도를 향상시켰으며, 나아가 복합체의 Si 함량이 증가함에 따라 규소화합물의 분율이 증가하는 금속-규소화합물 복합체의 특성과 결합하여 우수한 상온 및 고온 강도를 구현하였다.
- [0017] 또한, 기존 고온 소재 개발의 합금 설계와는 다르게 주요 금속구성 원소의 분율을 각각 10 at.% 이상이 되도록 구성하는 컴플렉스 고용 합금을 설계법을 적용하였다. 이를 통해, 본 발명에 의한 복합소재는 컴플렉스 고용 합금의 느린 확산 효과에 의해 확산에 의한 상변화가 억제되는 효과가 있다. 이는 기존의 내열소재인 Ni기 초합금이 장시간의 고온에 노출될 경우에 rafting 현상이 발생하는 양상과 대조적으로, 고온에서 미세구조 변화에 의해 발생하는 특성 열화에 대한 저항성이 크다는 장점이 있다.
- [0018] 이와 같은 특성으로 인해 본 발명의 고강도 고연신 컴플렉스 내화금속-규소화합물 복합체는 현재 개발이 한창 진행 중인 미래형 가스터빈 블레이드 등 상대적으로 높은 가동 온도 범위와 저온-고온 사이클 및 고압력의 복합 극한환경에 대응 가능하도록 하여 에너지 효율이 높은 미래형 발전소 건설에 필수 소재로 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1는 본 발명의 금속기지 조성 $Ti_{20}Hf_{20}Nb_{60-x}Mo_x$ ($10 \leq x \leq 30$ at.%)에서 Mo의 분율 (x)에 따른 원자 크기 부정합 파라미터를 나타내는 도식이다.
- 도 2는 본 발명의 금속기지 조성 $Ti_{20}Hf_{20}Nb_{60-x}Mo_x$ ($10 \leq x \leq 30$ at.%)에서 Mo의 분율 (x)에 따른 원자가전자밀도를 나타내는 도식이다.
- 도 3은 본 발명의 고농도 내화금속-규소화합물 복합체 중 (a) $(Ti_{20}Hf_{20}Nb_{50}Mo_{10})_{96}Si_4$, (b) $(Ti_{20}Hf_{20}Nb_{50}Mo_{10})_{92}Si_8$, (c) $(Ti_{20}Hf_{20}Nb_{50}Mo_{10})_{88}Si_{12}$, (d) $(Ti_{20}Hf_{20}Nb_{50}Mo_{10})_{84}Si_{16}$, (e) $(Ti_{20}Hf_{20}Nb_{50}Mo_{10})_{80}Si_{20}$ 합금조성의 미세구조를 나타낸 광학현미경 (OM, 좌) 및 주사전자현미경 (SEM, 우) 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 합금인 $(Ti_{20}Hf_{20}Nb_{50}Mo_{10})_{100-y}Si_y$ ($y=0, 4, 8, 12, 16, 20$ at%) 고농도 내화금속-규소화합물 복합체의 Si 함량 (y)변화에 따른 경도 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 아래에서는 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 도면부호가 사용되었다. 또한 널리 알려져 있는 공지기술의 경우 그 구체적인 설명은 생략한다.
- [0022] 이때, 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 본 발명은 금속 기지상이 내화금속기반 컴플렉스 고용합금으로 구성되고 Si 첨가를 통해 규소화합물을 석출시킨 고농도 내화금속-규소화합물 복합체 및 그 제조방법에 대한 것으로, 다음과 같은 화학식 1로 표현될 수 있다.
- [0025] [화학식 1]
- [0026] $(Ti_{20}Hf_{20}Nb_{60-x}Mo_x)_{100-y}Si_y$
- [0027] (단, $10 \leq x \leq 30$, $4 \leq y \leq 20$ at.%)
- [0028] 부연하면, 상기 조성으로 표현되는 합금 중, 내화 금속기반의 체심입방 결정 구조의 컴플렉스 고용 합금과 내화 금속 규소화합물이 복합체를 이루는 고온 내화재료에 관한 것이다. 아래에서는 해당 합금의 제조 방법 및 특성에 대해 상술한다.

[0030] 고온 내화재료의 기능을 가지는 금속-규소화합물 복합재는 내화금속이 주원소로 구성된 합금에 Si를 첨가하여 구성할 수 있으며, 이 경우 일정량의 내화금속 원소들이 Si와 결합해 규소화합물을 형성하여 금속-규소화합물 복합재를 형성한다. 이러한 규소화합물은 체심입방 결정 구조와 공정계 (eutectic system)를 형성하며, 공정점 (eutectic point) 및 과공정 (hypereutectic) 영역의 조성에서는 높은 규소화합물 함량으로 인해 크리프, 항복 강도 등의 기계적 특성이 우수하다는 장점이 있다. 하지만, 위 조성의 복합재는 규소화합물이 취성을 강하게 나타내기 때문에 저온에서의 연성이 낮아 구조재료로서의 가공 및 취급이 어렵다. 이러한 이유로 Si 함량을 줄여 공정점에서 상반된 방향으로 벗어나게 한 아공정 (hypoeutectic) 영역의 복합재는 충분한 연성을 가질 수 있으나 상온 및 고온 강도가 낮다는 한계를 가진다.

[0032] 이러한 문제를 해결하고자 본 발명에서는 금속-규소화합물 복합재의 금속 기지를 킴플렉스 고용 합금으로 설계하여 금속 부분의 기계적 성질을 향상시켰다. 킴플렉스 고용 합금 (complex concentrated alloy)이란, 3가지 이상의 원소를 포함하면서도 단일 결정구조를 나타내는 것으로서, 각 합금 원소를 10 at.% 이상 포함하도록 구성하여 구성엔트로피가 큰 과고용된 구조를 가지는 합금을 말한다. 이때, 과고용된 서로 다른 금속 원소 간의 조합에 의한 독특한 특성 변화를 유발하여 다양한 분야에 활용될 수 있다.

[0033] 일반적으로 기존의 고온 내화재료의 기능을 가지는 금속-규소화합물 복합재는 높은 녹는점 (2477°C)과 상대적으로 낮은 밀도 (8.57g/cm)를 가지는 Nb를 주원소로 한 기지 합금에 Si를 첨가하여 금속-규소화합물 복합재를 구성한다. 이러한 복합재의 구성에서 Si를 제외한 기지는 30 at.% 이하의 Ti를 포함하는 Nb 계 합금이며, 첨가원소로서 내화금속인 Hf이 10 at.% 이하로 구성되는 것이 일반적이다.

[0034] 한편, 본 발명에서는 고농도 내화금속-규소화합물 복합재 구성을 위해 금속 기지를 Ti, Hf, Nb 및 Mo을 포함하는 내화 금속 원소로 구성하되 각 원소의 함량을 10 at.% 이상으로 하는 킴플렉스 고용 합금을 설계하였다. 이때, 합금의 연성은 금속성을 결정짓는 요인 중 하나인 원자가 전자 밀도에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 본 발명에서는 낮은 강도를 가지는 비교예 1의 Nb를 기준으로 하여, 원자가전자밀도를 상온취성 거동의 기준인 5 이하로 제어해 합금의 연성을 일정 수준으로 유지하였다. 추가적으로, 고용 강화 효과와 직접적으로 관련 있는 것으로 알려진 원자 크기 부정합 파라미터를 본 발명의 실시예 1을 기준으로 하여, 3.9 % 이상으로 조절해 킴플렉스 고용 합금의 강도를 향상시킬 수 있도록 구성하였다.

[0035] 부연하면, 내화 금속 원소로 이루어진 체심입방 결정 구조의 킴플렉스 고용 합금의 경우 연성은 하기의 수식으로 계산되는 원자가전자밀도와 반비례 관계를 가지며, 5 보다 큰 값을 가질 때 압축 상태에서 취성 파괴 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. (S. Sheikh, et al. JAP 120.16 (2016): 164902.) 즉, 이러한 사실에 기초하여 상온 취성 특성의 억제를 위해 본 발명의 금속-규소화합물 복합재의 금속 기지는 원자가전자밀도가 5 이하가 되도록 하는 것이 타당하다.

[0036]
$$VEC = \sum_i e_i c_i$$

[0037] (e_i : 각 용질 원소의 원자가전자, c_i : 각 용질 원소의 농도)

[0038] 이때, 내화 금속 원소 중 연한 합금 원소로 구분되는 Ti, Hf의 원자가전자는 4이고, Nb는 5 이며, 경한 합금화 원소인 Mo는 6의 값을 가지며, 그 특성은 아래의 표 1에 상술하였다.

[0039] 또한, 내화 금속 원소로 이루어진 킴플렉스 고용 합금의 경우 합금의 강도는 하기의 수식으로 계산되는 원자 크기 부정합 파라미터 (atomic size mismatch parameter, ϵ_a)와 비례관계를 가지며, 고강도를 유지할 수 있는 조건인 원자 크기 부정합 파라미터가 3.9 % 이상이 되도록 합금을 설계 하였다. 내화 금속 원소 중 Ti는 147 pm의 원자 반경을 가지고 Hf는 159 pm, Nb는 146 pm, Mo는 139 pm의 값을 가지는 것으로 알려져 있으며 이를 토대로 아래 식을 적용하였다.

[0040]
$$\epsilon_a = \sum_i \frac{2|a_i - \bar{a}|}{(a_i + \bar{a})} \times c_i$$

[0041] (a_i : 각 용질 원소의 원자반경, \bar{a} : 합금의 평균 원자 반경, c_i : 각 용질의 농도)

[0042]

[0043] 본 발명의 다양한 실시예들과 비교예의 원자가전자밀도 (VEC)와 원자 크기 부정합 파라미터 (ϵ_a)를 다음의 표1에 나타내었다.

표 1

구분	금속 기지의 구성	VEC	ϵ_a (%)
비교예1	Nb	5.0	0
비교예2	Ti	4.0	0
비교예3	Hf	4.0	0
비교예4	Mo	6.0	0
비교예5	Nb80Mo20	5.2	1.94
비교예6	Nb60Mo40	5.4	2.39
비교예7	Ti20Nb80	4.8	0.27
비교예8	Ti40Nb60	4.6	0.33
비교예9	Ti40Nb30Mo30	4.9	2.42
비교예10	Ti30Hf10Nb60	4.6	2.59
실시예1	Ti20Hf20Nb50Mo10	4.7	3.97
실시예2	Ti20Hf20Nb40Mo20	4.8	4.39
실시예3	Ti20Hf20Nb30Mo30	4.9	4.73

[0047] 표 1의 비교예 5, 6에서 알 수 있는 바와 같이 금속 기지를 Nb계 2원계 합금으로 구성할 경우, Mo를 용질 원소로 구성할 때 3 % 이하의 원자 크기 부정합 파라미터를 가져 일부 강도 상승의 효과가 있으나 원자가전자밀도가 증가해 취성을 나타내게 되고, 비교예 7,8에서와 같이 Ti를 용질 원소로 구성할 경우 원자가전자밀도가 감소해 연성이 증가하나 원자 크기 부정합 파라미터가 0.5 % 이하의 값을 가져 낮은 강도를 가지게 됨을 알 수 있다. 또한, 비교예 9, 10과 같이 다성분계화 하여 3원계 합금으로 구성할 경우 5.0 이하의 원자가전자밀도를 가지나 3 % 이하의 원자 크기 부정합 파라미터를 가져 낮은 강도를 가진다.

[0048] 이에 반해 실시예와 같이 금속 기지를 Ti와 Hf 분율을 20 at.%으로 하고, Mo 분율 10 내지 30 at.%으로 하여 Nb와 함께 4원계의 콤플렉스 고용 합금으로 구성할 경우, 5 이하의 원자가전자밀도를 가져 금속 기지가 연성을 보이며, 도 1과 같이 3.9 % 이상의 높은 원자 크기 부정합 파라미터를 가져 높은 강도를 나타내는 파괴저항성이 큰 콤플렉스 기지 금속을 설계할 수 있다.

[0050] 도 2는 본 발명의 금속기지 조성 $Ti_{20}Hf_{20}Nb_{60-x}Mo_x$ ($10 \leq x \leq 30$ at.%)에서 Mo의 분율 (x)에 따른 원자가전자밀도를 나타내는 도식이다. 가장 높은 원자가전자 값을 가지는 Mo의 함량에 따라 원자가전자밀도는 증가하며, 이로 인해 금속 기지의 연성은 감소하나 상기에서 설명한 바와 같이 금속 기지의 원자가전자 밀도를 5 이하로 구성함으로써 합금의 연성을 제어할 수 있다.

[0051] 또한, 콤플렉스 고용 합금을 구성함으로써 유발되는 느린 확산 효과에 의해 고온에서의 원자 확산이 느려지며, 이는 소재의 높은 녹는점 특성과 함께 소재의 열 안정성 (thermal stability)을 증가시켜 고온 환경에서 미세구조 변화에 대한 저항성을 향상시키는 효과가 있다.

[0053] 본 발명에서 상기와 같이 제어된 콤플렉스 내화금속 기지 조성에서 Si를 첨가하는 경우 규소화합물이 형성되어, Si 첨가에 따라 강도가 증가하고 연성이 감소하는 특징을 나타냄을 확인하였다. 따라서 Si 함량이 4 at.% 미만으로 포함되는 경우 강도 향상이 미비하고, Si 함량을 20 at.% 초과하여 포함하는 경우 상온 취성파괴거동을 나타날 수 있기 때문에, 이를 토대로 Si 함량을 제어하였다.

[0054] 도 3은 본 발명 중 금속 기지의 Mo 분율이 10 at.%인 $(Ti_{20}Hf_{20}Nb_{50}Mo_{10})_{100-y}Si_y$ ($y = 4, 8, 12, 16, 20$ at.%) 금속-규소화합물 복합체의 미세구조를 보여주는 OM 및 SEM 이미지이다. 도면 3(a)-(c)를 통해 Si 조성이 12 at.% 이하일 때 고농도 내화금속과 규소화합물이 서로 연결된 수지상 가지 형태의 아공정(hypoeutectic) 미세구조를 가지고, (d) Si 조성이 16 at.%일 때 공정(eutectic) 미세구조를 가지고, (e) Si 조성이 20 at.% 일 때 과공정 미세구조를 가짐을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명과 같이 콤플렉스 고용 합금으로 구성하여도, 체심입방 결정 구조의 고농도 내화금속과 내화금속 규소화합물이 의사 2원 공정계 (pseudo binary eutectic system)을 이루고 있어 기지 금속을 콤플렉스 고용 합금을 구성하더라도 Si 함량에 따라 미세구조를 제어할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 일반적인 금속-규소화합물 복합체의 공정과 과공정 조성에서 나타났던 낮은 연신 특성과 아공정 조성에서 나타났던 낮은 강도 특성이 동시에 개선된 고강도 고연신 특성을 나타냄을 확인할 수 있다. 이와 같이 제조된

실시예는 아래의 표에 상술하였다.

표 2

[0055]

구분	합금 조성	미세구조	경도 (HV)
비교예 11	Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀	-	317.5
실시예 4	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₉₆ Si ₄	아공정	447.1
실시예 5	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₉₂ Si ₈	아공정	509.5
실시예 6	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₈₈ Si ₁₂	아공정	547.0
실시예 7	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₈₄ Si ₁₆	공정	571.3
실시예 8	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₈₀ Si ₂₀	과공정	612.2

[0058]

도 4는 본 발명 중 금속 기지의 Mo 분율이 10 at.%인 (Ti₂₀Hf₂₀Nb₅₀Mo₁₀)_{100-y}Si_y (y = 4, 8, 12, 16, 20) 금속-규소화합물 복합체의 경도를 Ti₂₀Hf₂₀Nb₅₀Mo₁₀와 비교하여 보여준다. 도 4를 통해 본 발명의 Si 함량이 증가함에 따라 규소화합물 분율 증가로 경도가 증가함을 알 수 있으며, 일반적으로 강도 (strength)는 경도와 비례하는 것으로 알려진 바, 경도 역시 증가하는 경향을 보일 수 있음을 예상할 수 있다. 도 4에 도시한 복합체 조성은 본 발명에서 제시한 임계값 이상의 원자 크기 부정합 파라미터를 가지는 금속 구성을 기지로 하는 복합체이며, Mo 분율을 증가시킬 경우 원자 크기 부정합 파라미터 값이 더 증가하기 때문에 강도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0059]

또한, 본 발명의 조성에 기지 합금과 쉽게 합금화 되는 것으로 알려진 Al, Cr, B로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소가 전체 합금화 원소 대비 10 at.% 이하로 첨가되는 경우, 고온 산화 환경에서 표면에 각 Al₂O₃, Cr₂O₃, B₂O₃ 산화층이 형성되며, 이를 통해 외부 산소의 내부 확산을 억제되어 내산화성이 향상된다. 반면 첨가량이 10 at.% 보다 많아지는 경우, 용점 감소 혹은 취화 촉진을 유발하는 제 2상의 석출 등으로 인해 복합체의 특성이 급격히 저하되어 바람직하지 않다. 이때의 실시예는 아래의 표 3에 상술하였다.

표 3

[0060]

구분	금속 기지의 구성	미세구조
비교예 12	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₆₈ Si ₁₇ Al ₁₅	BCC 금속 + 규소화합물 + 알루미늄 화합물
비교예 13	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₆₈ Si ₁₇ Cr ₁₅	BCC 금속 + 규소화합물 + Laves 상
비교예 14	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₆₈ Si ₁₇ B ₁₅	BCC 금속 + 규소화합물 + 붕소화합물
실시예 9	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₉₄ Si ₄ Al ₂	BCC 금속 + 규소화합물
실시예 10	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₉₄ Si ₄ Cr ₂	BCC 금속 + 규소화합물
실시예 11	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₉₄ Si ₄ B ₂	BCC 금속 + 규소화합물
실시예 12	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₇₉ Si ₁₉ Al ₂	BCC 금속 + 규소화합물
실시예 13	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₇₉ Si ₁₉ Cr ₂	BCC 금속 + 규소화합물
실시예 14	(Ti ₂₀ Hf ₂₀ Nb ₅₀ Mo ₁₀) ₇₉ Si ₁₉ B ₂	BCC 금속 + 규소화합물

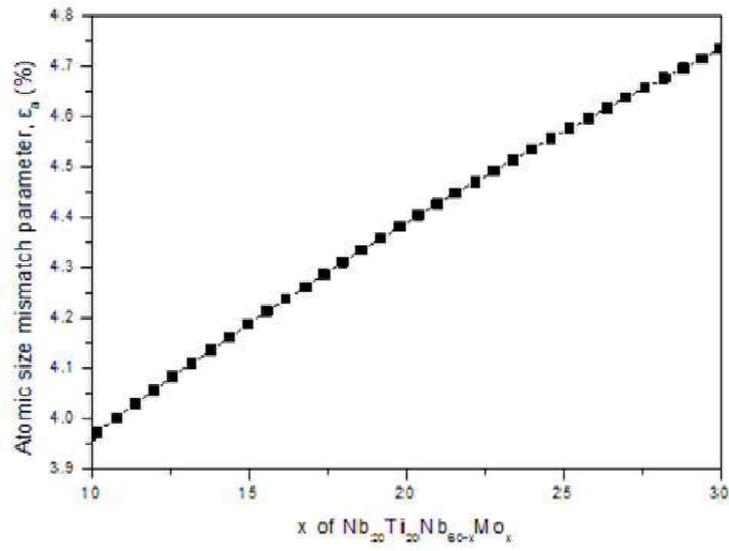
[0063]

이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

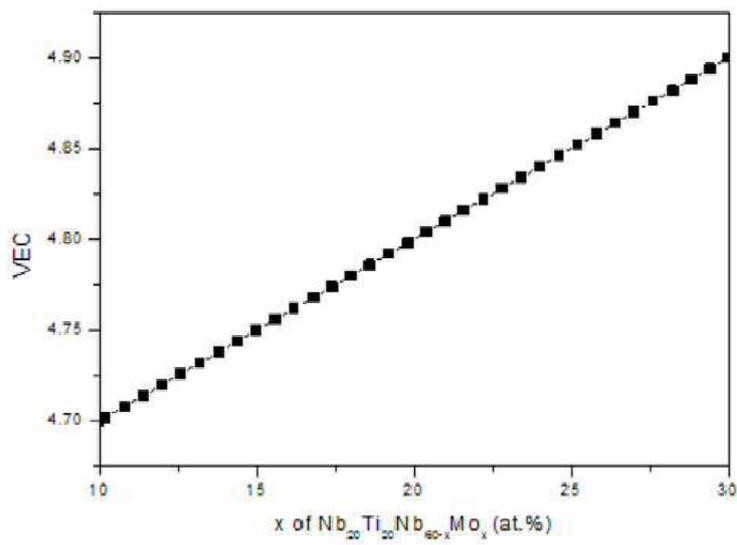
부호의 설명

도면

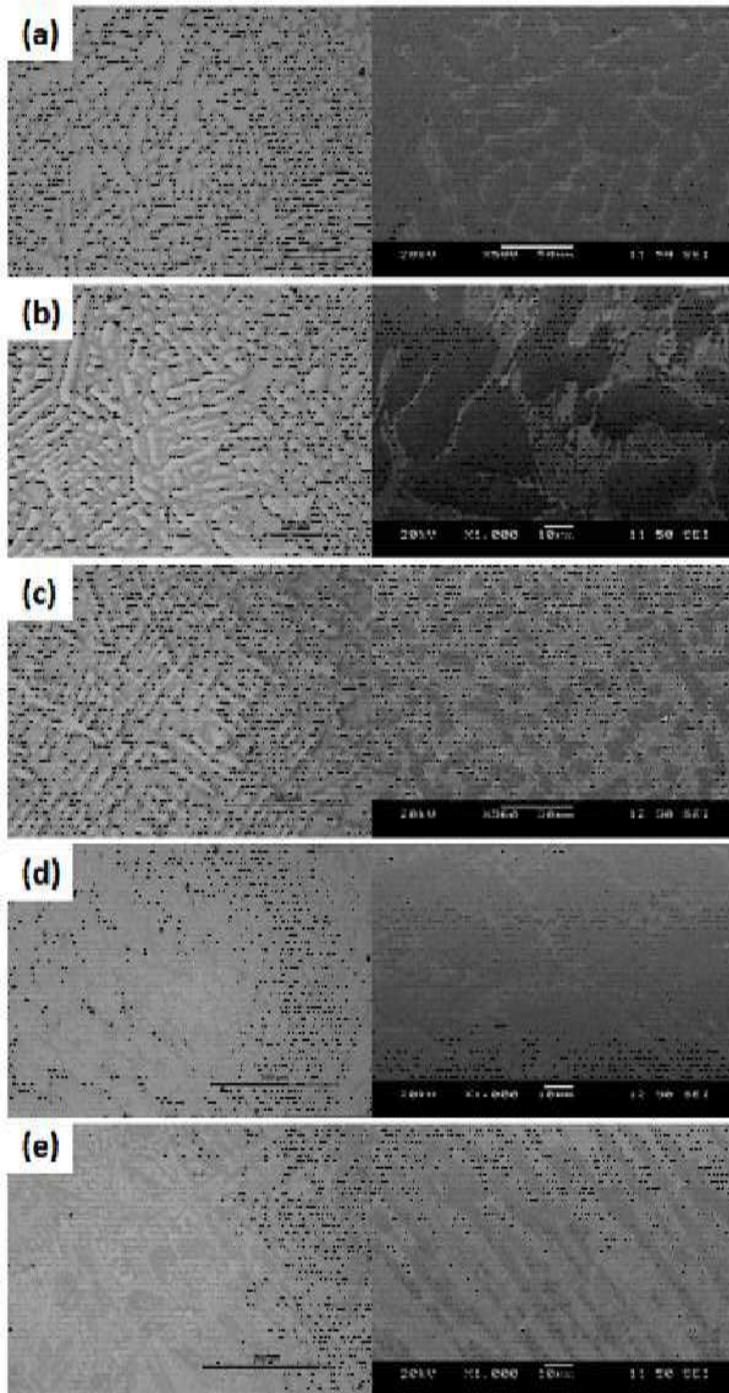
도면1



도면2



도면3



도면4

