

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C23C 15/00

(45) 공고일자 1989년04월20일  
(11) 공고번호 89-001033

(21) 출원번호	특1982-0003528	(65) 공개번호	특1984-0001230
(22) 출원일자	1982년08월05일	(43) 공개일자	1984년03월28일
(30) 우선권주장	289,952 1981년08월05일 미국(US)		
(71) 출원인	미합중국 커넥티컷 테크놀러지스 코오포레이션 로버트 시. 월커 미합중국 커넥티컷 06101 하트포드 파이넬설 플라자 1		
(72) 발명자	디네쉬 쿨머 굽타 미합중국 커넥티컷 06066 베논 파트리지 할로우 레인 12 데이비드 스코트 듀발 미합중국 커넥티컷 06414 코발트 오우콤 독크 로우드		
(74) 대리인	나영환		

**심사관 : 정양섭 (책자공보 제1546호)**

**(54) 고온산화 및 부식에 대해 초합금 기질을 보호하는 피막조성물 및 그의 내-고온 산화성 증대 방법**

**요약**

내용 없음.

**대표도**

**도1**

**명세서**

[발명의 명칭]

고온산화 및 부식에 대해 초합금 기질을 보호하는 피막조성물 및 그의 내-고온 산화성 증대 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 여러 피막의 주기적인 산화거동을 나타낸 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 고온산화 및 부식에 대해 초합금 기질을 보호하는 피막조성물에 관한 것이다.

MCrAlY형 피막에 소량 그러나 충분한 양의 규소 및 하프늄을 첨가시키게 되면 내산화성 및 내부식성이 개선되게 되는데, 상기의 피막은 플라즈마 분사에 의해 제공되게 된다. 피막은 가스터빈 엔진의 만족스런 성능을 제공함에 있어 중요한 것으로, 특히 엔진의 터빈요소들은 1350°C 정도의 고온 부식성 가스와 높은 응력에 견디어야 하기 때문에, 효율증대와 만족스러운 성능을 제공하기 위해서는 내구성을 증대시킬 수 있는 피막에 의해 상기 부품들을 보호해야만 한다.

초합금으로된 터빈요소를 보호하는데 가장 효과적인 피막은 MCrAlY형 피막으로서, 여기서 M은 철, 니켈, 코발트 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택된다.

이와 같은 피막은 미리 조성이 결정되고 용착 공정이 진행되는 동안 지질과 충분하게 반응하지 않기 때문에 소위 "피복피막"으로 불리운다.

미합중국 특허 제3,528,861호와 제3,542,530호에는 FeCrAlY 피막에 관해 기재되어 있고, 미합중국 특허 제3,649,225호에는 MCrAlY 피막의 용착에 앞서 기질에 크롬층을 피복하는 복합피막에 대해 기재되어 있다. 또한, 미합중국 특허 제3,676,085호에는 CoCrAlY 피막에 관해 기재되어 있고, 그 반면에 미합중국 특허 제3,754,903호에서는 NiCrAlY 피막에 관해 기재되어 있다. 또한, 미합중국 특허 제3,928,026호에는 특히, 연성이 좋은 NiCoCrAlY 합금에 관해 기재되어 있다.

한편, MCrAlY 조성물에 관련하여 다양한 합금첨가가 제안되었는데, 일례로 미합중국 특허 제3,918,139호에는 3-12%의 귀금속의 첨가에 관해 기재되어 있다. 미합중국 특허 제4,034,142호에는 MCrAlY 피막 조성물에 0.5-7%의 규소를 첨가하는 것에 관해 기재되어 있다. 또한, 미합중국 특허 제3,993,454호에는 MCrAlHf형 합금에 관해 기재되어 있다.

미합중국 특허 제4,078,992호에는 하프늄과 이트륨의 조합에 의해 내산화성이 개선된 코발트계의

구조용 합금에 관해 기재되어 있다.

본 발명의 목적은 초합금기질의 내산화성 및 내부식성을 종래에 비해 중재시키는 것으로서, 본 발명의 피막 조성물은 5 내지 35%의 크롬, 8 내지 35%의 알루미늄 2% 이하의 이트륨 0.1 내지 7%의 규소, 0.1내지 2%의 하프늄과, 니켈 코발트 및 그 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택된 잔부로 구성되어 있다. 규소와 하프늄을 상기한 양으로 첨가하게 되면, 이들을 첨가하지 않은 유사한 피막보다 산화성 분위기에서 3 내지 4배 정도로 수명을 증가시킬 수 있다. 또한, 고온 부식에 대한 내식성면에서도 유사한 개선점이 있게 된다.

본 발명의 피막은 미세한 분말을 플라즈마 분사 공정에 의해 용착시켜서 얻는 것이 바람직하다. 본 발명의 피막은 가스터빈 분야에 널리 이용된다. 본 발명의 다른 특징과 이점은 본 발명과 실시예를 나타낸 도면과 명세서 및 청구범위에서 명백하게 이해될 것이다. 본 발명의 피막은 MCrAlY형 피막에 소량의 실리콘과 하프늄을 첨가한 것에 기인하여 그 성질을 개선하는 것으로, 본 발명의 조성범위는 표1에 나타나 있다. 실시예1의 피막은 니켈 기질에 사용하는데 가장 적합하며, 실시예2의 피막은 최적의 연성을 제공하도록 실시예1의 피막을 정련한 것이며, 실시예3의 피막은 코발트 기질에 사용하는데 가장 적합하다. 규소는 0.1 내지 7중량%로 할 수 있으나, 1150℃ 이상의 고온에서는 초기의 용융가능성을 줄이기 위해 2% 이하로 제한된다. 하프늄은 0.1 내지 2중량%로 첨가되지만, 하프늄을 함유하지 않는 기질 합금에 사용하는 경우에는 0.2퍼센트 이상 첨가되는 것이 바람직하다. MCrAlY형 피막에 규소와 하프늄을 각각 단독으로 첨가하여도 성질은 개선되나, 하프늄과 규소를 서로 조합하여 소량을 첨가하게 되면 놀랍게도 하프늄과 규소를 각각 단독으로 첨가한 경우보다 더욱 개선점이 있게 된다는 것을 알았다. 이트륨은 란서나이드(lanthanide)와 악티나이드(actinide) 및 그 혼합물을 포함하는 주기율표의 IIIB쪽에서 볼수 있는, 산소와 친화력이 강한 원소로 대치 가능하나, 이트륨이 선택된다.

[표 1]

	포괄적인 경우	실시예 1	실시예 2	실시예 3
Cr	5-40	15-25	15-25	15-35
Al	8-35	10-20	10-20	10-20
Y	0.0-2.0	0.1-2.0	0.1-2.0	0.1-2.0
Si	0.1-7.0	0.1-7.0	0.1-7.0	0.1-7.0
Hf	0.1-2.0	0.1-2.0	0.1-2.0	0.1-2.0
Co	-	0-30	15-25	잔부
Ni	-	잔부	잔부	0-30%
Ni+Co	잔부	-	-	-

NiCoCrAlY 재료의 주기적인 산화거동에 대한 여러가지 조성적인 첨가의 영향을 제1도에 표시하였다. 도면에 나타난 모든 피막은 10% 크롬, 5% 코발트, 4% 텅스텐, 1.5% 티타늄, 12% 탄탈륨, 5% 알루미늄, 잔부 니켈을 함유하는 합금의 단결정 기질에 대해 시험한 것이다.

이 합금은 미합중국 특허 제4,209,348호에 기재되어 있다. 전자빔을 사용한 물리적 증착에 의해 준비한 시편인 EB-NiCoCrAlY 시료외에는, 모든 시편을 다음에 설명할 저 압력실에서 플라즈마 분사 기술을 이용하여 피복하였다.

본 시험은 분사연료의 연소에 의한 화염을 이용하여 수행하였으며, 실험장치는 시편을 1150℃에서 55분동안 가열하고 다음에 약 204℃의 온도까지 5분동안 강제 공냉시킬 수 있도록 설치하였다.

제1도의 그래프의 좌표는 실험하는 동안, 피막이 파괴되는 단계를 나타낸다. NiCoCrAlY형의 피막은 피막의 표면에 균일하고 얇은 알루미늄 층을 형성시킨 것에 기인하여 보호능력을 갖는다. 상기 알루미늄의 막은 피막의 알루미늄 산화에 의해 형성되는데, 피막을 고온의 산화성 조건에 계속 노출시키게 되면, 알루미늄 층의 두께가 계속 증가하여 결국 떨어져 나가게 된다. 이러한 박리현상은 주기적으로 열을 가하는 것에 의해 촉진된다. 도금피막의 조성에 알루미늄이 충분히 남아있으면 박리 현상이 일어난 이후에 알루미늄 층이 다시 형성된다. 이트륨 및 하프늄 같이 산소와 친화력이 강한 원소는 알루미늄 피막의 박리현상을 저지하며, 따라서 피막으로 부터의 알루미늄의 소모를 막아준다. 이트륨과 다른 산화성 원소가 노출시간에 따라 소모량이 증가하게 되면, 박리현상의 전도는 도면에서 나타난 바와같이 점점 약, 중, 강으로 증가한다. 박리현상과 알루미늄의 재생성의 반복에 따라, 피막의 알루미늄 양은 알루미늄층을 재형성하는데 불충분한 정도까지 감소되는데, 이 시점에서, "스피넬(spinel)" 이라고 알려진 비 보호성 복합산화물이 형성된다. 스피넬은 니켈, 코발트, 또는 크롬을 함유하는 화합물이 알루미늄 및 산소와 조합된것으로, 푸른색을 띠며 쉽게 구별할 수 있다. 일단 스피넬이 형성되면 피막에 대한 산화속도는 증가하며 곧 구멍이 뚫리게 되며, 이후에 기질에 대해 상당한 침해가 발생한다. 제1도에서 나타난 피막을 표2에 기술하였다.

[표 2]

	E.B. NiCoCrAlY	P.S. NiCoCrAlY	P.S. NiCoCrAlY +Si	P.S. NiCoCrAlY +Hf	P.S. NiCoCrAlY +Si +Hf
Cr	18	18	18	18	18
Co	23	23	22	23	22
Al	12.5	12.5	12	12.5	12
Y	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4
Ni	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부
Si	-	-	1.6	-	0.6
Hf	-	-	-	0.9	0.7

E.B.=전자빔에 의한 물리적 증착

P.S.=플라즈마분사

전자빔의 물리적인 증착피복은 터빈의 날개를 피복하는데 주로 이용되며 일반적인 엔진에도 널리 이용된다. 엄격한 실험 조건하에서 전자빔 피막의 수명은 500시간 이하였다. 저압 플라즈마분사에 의한 같은 조성의 도금피막은 약 700시간 정도로 수명이 연장되었다. 이러한 이유는 명백하게 이해할 수는 없지만, 피막과 기질사이의 상호 작용 때문일 것이다. 0.9% 하프늄을 함유하는 피막의 경우도 성질이 개선되었다. 900 시간의 수명은 플라즈마분사 조성의 기본 라인의 약 30%정도 개선시킨 것이다.

NiCoCrAlY의 기본 조성에 규소를 1.6% 첨가하게 되면 약 700 내지 1200시간 정도로 피막의 수명을 약 70% 연장시킬 수 있다.

이러한 결과만으로는 규소와 하프늄의 조합이 도금피막의 내구성을 증가시킨다는 사실이 놀라운것은 아니며, 놀라운것도 개선된 정도이다. 0.6% 규소와 0.7% 하프늄을 첨가한 피막조성의 경우, 상당히 개선된 성능을 보여준다.

실험은 피막이 부서질때까지 오래동안 계속되지 않았으나, 피막의 수명은 적어도 2200시간, 약 2500시간인 것으로 나타났다. 이 성능은 이전의 규소와 하프늄을 각각 단독으로 첨가해서 실험한 경우에는 기대되지 않았던 것이다. 하프늄만 첨가하였을때, 도금피막의 수명은 약 30% 개선 되었으며, 규소만 첨가하였을 때는 그 수명이 약 70% 개선되었으므로, 규소와 하프늄을 조합하여 첨가하면 도금피막의 수명이 100% 증가할 것으로 예상되나, 실제 관찰된 사실은 도금피막의 수명이 300% 이상 연장된 것이다.

이와 관련해서, 본 발명의 경우 첨가된 규소와 하프늄의 양은 규소와 하프늄을 각각 단독으로 첨가한 경우보다 더 적다는 사실을 주목해야 한다.

제1도에서 나타난 바와같이, NiCoCrAlY 조성에 하프늄과 실리콘을 첨가한것은, 주기적인 산화 조건 하에서 도금피막의 수명을 연장하는 이점을 제공한다. 이와같은 성능의 개선에 대한 정확한 이유는 명백히 이해되지 않으며, 어떤 이론에 연관시키는 것을 바라지 않는다.

앞에서 기술한 산화실험에 덧붙여서 본 발명의 피막의 고온부식에 대한 내구성을 평가하였다. 고온 부식은 가스터빈 엔진에서 발생하며 특히 해양환경에서 심하게 나타난다. 이것은 연료와 분위기에 존재하는 여러가지의 염, 특히 염화나트륨 때문에 나타나게 된다. 고온부식은 중간 온도에서 원칙적으로 발생한다. 결국, 피막의 고온부식에 대한 내구성을 결정하기 위해 다음의 실험이 실시되었다. 피복된 실험막대를 955°C에서 2분동안 가열하고, 다음에 1095°C에서 2분간 가열한후, 2분동안 공냉시켰다. 가열단계는 분사연료의 연소에 의한 불꽃을 사용하여 수행되었다. 분위기를 조성하기 위해서 공기중에 35ppm의 인공해수염을 첨가하였다. 그 결과 본 발명 피막의 우수성을 보여 주었다. NiCoCrAlY형 조성을 갖는 증착 피막은 앞에서 기술한 합금의 단 결정 기질을 202시간동안 보호하였다. 알루미늄 화합물의 피막은 120시간동안 기질을 보호하였다. NiCoCrAlY+규소의 증착피막은 파괴되기전 416시간동안 기질을 보호하였다.

본 발명의 피막인 플라즈마분사된 NiCoCrAlY+규소+하프늄의 피막은 같은 재료의 기질을 파괴하지 않고 546시간 동안 보호하였으며, 본 발명의 피막은 파괴될려는 조짐이 나타나지 않았다. 그래서, 본 발명의 도금피막은 통상적으로 증착된 NiCoCrAlY 피막보다 적어도 2.5배의 수명을 가진다. 가스터빈과 같은 실제적인 적용시 주기적인 가열에 의해 생기는 스트레인도 도금피막의 균열을 일으키므로 성능을 나쁘게 한다. 이러한 이유때문에 균열의 경향을 확인하기 위해서 피막의 연성을 측정하였다. 315°C에서 연성의 정도는 가스터빈 엔진이 노출되었을 동안에 생기는 피막의 균열정후가 나타나는지의 여부를 알려주는 것이다. 최초의 피막 균열을 생기게 하는데 필요한 스트레인을 측정하기 위해 피복된 시편을 315°C에서 인장시험을 하였다. MCrAlY 기질의 피막에 대한 규소의 첨가는 연성을 상당히 감소시키게 하였다. 그러나, 하프늄의 첨가에 의해 필요한 규소의 양이 감소되었으며, 연성은 실제로 증가하였다.

본 발명의 피막은 특히 가스터빈엔진 요소를 보호하는데 적절하다. 이와같은 요소는 니켈 또는 코발트 초합금을 주조하거나 단련하여 가공된다. 니켈 초합금은 r'상 (Ni<sub>3</sub>Al, Ti)에 의해 강화된 니켈계의 합금이다. 이와같은 초합금은 약 8 내지 20%의 크롬을 함유하며, 또한 약 10 내지 20%와 코발트

를 포함한다. 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 니오브와 같은 용융점이 높은 금속을 첨가할 수도 있다. 코발트 초합금은 단일의 강화된 상을 포함하지 않지만, 그대신 크롬, 티타늄 및 고용점 금속 원소가 존재하기 때문에 생기는 탄화물과 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 니오브와 같은 원소의 고용체 강화에 의해 강화된다.

몰론 탄소는 탄화물 강화에 의해 합금에 존재한다. 크롬은 코발트 초합금에 약 20% 함유된다. 초합금의 가공방법은 본 발명의 피막에 의한 보호에 거의 영향을 미치지 않는다. 다결정의 주상입자와 단결정을 포함하는 주조된 초합금 제품은 모두 보호될 수 있으며 금속판과 같은 단련된 제품도 보호된다. 과거에, MCrAlY 조성물은 거의 전자빔의 물리적 증착 기술에 의해, 특히 가스터빈 날개와 베인의 피막으로 제공되었다.

본 발명 조성물은 증착에 의해 제공될때도 보호능력을 갖는다. 그러나 하프늄을 함유하는 피막을 증착시키는 것은 다른 피막성분에 비해 하프늄의 증기압이 낮기 때문에 어렵다. 하프늄을 함유하는 피막의 효과적인 용착은 두개의 증발장치를 사용하여 하나에는 하프늄을 넣고 다른 하나에는 나머지 도금의 원소를 넣어서 처리하는 것이다. 따라서, 본 발명의 실시예에서는 플라즈마분사 공정을 사용하며, 특히 낮은 압력으로 공기를 뽑아낸 체임버에 높은 에너지의 플라즈마를 분사하게 되어있다. 제1도에서 나타낸 플라즈마분사 피막은 일렉트로 플라즈마 코오포레이션에서 제조된 저압하의 분사장치를 이용하여 제조되었다. 이 장치는 내부에서 시편에 대해 분사를 행하는 체임버를 구비하고 있는데, 이 체임버는 약 50mmHg의 낮은 압력의 아르곤 분위기를 유지한다. 플라즈마분사는 85% 아르곤-15% 헬륨 아아크 가스에 의해 50볼트 1520암페어로 실시된다. 분말의 공급속도는 분당 136.2그램의 NiCoCrAlY+규소+하프늄분말을 공급하도록 정해진다. 또한 입도가 10 내지 37미크론인 분말을 사용하며, 피막 두께는 약 127미크론이다. 피막 용착 방법은 원하는 조성의 조밀하고 균일하며 연속적인 부착피막을 제공할수만 있다면 어느 방법을 사용해도 무방하며, 일례로 스퍼터링과 같은 다른 피막 용착 기술도 이용될 수 있다.

본 발명은 여기서 기술한 특별한 실시예에 한정된 것이 아니며, 다음의 청구범위에서 한정된 범위와 취지를 벗어나지 않고 다양한 변화와 수정이 만들어 질수 있을 것이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

고온산화 및 부식에 대해 금속기질을 보호하는데 적합한 피막조성물에 있어서, 5 내지 40%의 크롬, 8 내지 35%의 알루미늄, IIIB족 원소 또는 렌서나이드, 악티나이드, 및 그 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택된 2.0% 이하의 산화성 원소, 0.1 내지 7.0%의 규소, 0.1 내지 2.0%의 하프늄, 니켈, 코발트 및 그 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택된 잔부의 원소로 구성되는 것을 특징으로 하는 고온산화 및 부식에 대해 금속기질을 보호하는 피막 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 니켈기질을 보호하는데 적합하도록 상기 크롬의 함량의 15 내지 25%, 알루미늄의 함량이 10 내지 20%, 코발트의 함량이 30% 이하이고, 잔부의 원소가 니켈인 것을 특징으로 하는 고온산화 및 부식에 대해 금속기질을 보호하는 피막조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 연성을 증대시키도록, 상기 코발트의 함량이 15 내지 25%인 것을 특징으로 하는 고온산화 및 부식에 대해 금속기질을 보호하는 피막조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 코발트 기질을 보호하는데 적합하도록 상기 크롬의 함량이 15 내지 35%, 알루미늄의 함량이 10 내지 20%, 니켈의 함량이 30% 이하이고, 잔부의 원소가 코발트인 것을 특징으로 하는 고온산화 및 부식에 대해 금속기질을 보호하는 피막조성물.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항중 어느 한항에 있어서, 약 1150°C를 초과하는 온도에서 사용하는데 적합하도록, 상기 규소의 함량이 2% 이하로 한정시키는 것을 특징으로 하는 고온산화 및 부식에 대해 금속기질을 보호하는 피막조성물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제4항중 어느 한항에 있어서, 하프늄을 함유하지 않는 기질에 사용하는데 적합하도록, 상기 하프늄의 함량이 0.2% 이상인 것을 특징으로 하는 고온산화 및 부식에 대해 금속기질을 보호하는 피막조성물.

#### 청구항 7

MCrAlY형 보호피막의 내-고온산화성을 증대시키는 방법에 있어서, 상기 피막의 조성에 0.1 내지 7.0%의 규소와 0.1 내지 2.0%의 하프늄을 첨가하는 것을 특징으로 하는 MCrAlY형 보호피막의 내-고온산화성을 증대시키는 방법.

### 도면

도면1

