



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월15일

(11) 등록번호 10-1553466

(24) 등록일자 2015년09월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/01 (2006.01) *C04B 35/10* (2006.01)
C04B 41/45 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-0016997
- (22) 출원일자 2014년02월14일
 심사청구일자 2014년02월14일
- (65) 공개번호 10-2014-0102615
- (43) 공개일자 2014년08월22일
- (30) 우선권주장
 13/767,486 2013년02월14일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 US7378132 B2
 US2714563 A
 JP03215622 A
 JP소화59153825 A

- (73) 특허권자
 프렉스에어 에스.티. 테크놀로지, 인코포레이티드
 미국 06473 코네티컷주 노쓰 헤이븐 새킷트 포
 인트 로드 441
- (72) 발명자
 윌리엄 자로신스키
 미국 46032 인디애나주 카멜 주얼 레인 10647
- (74) 대리인
 양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김관

(54) 발명의 명칭 **특정 산화물 형성에 대한 배리어로서 작용하는 세라믹이 고 수준으로 담지된 개질된 MCrAlY 조성물의 선택적 산화**

(57) 요약

본 발명은 보호 코팅의 제조를 위한 신규 MCrAlY 제제에 기초한 조성물을 제공한다. MCrAlY 제제의 구성성분의 특정한 조합은 유리하게도 상당히 높은 담지량의 세라믹(금속 산화물)을 허용하면서도 여전히 알루미늄을 선택적으로 산화시켜 알루미늄 스케일을 형성하는 능력을 유지하는데, 이는 15 내지 45 중량% 수준으로 세라믹을 담지한 경우 종래의 MCrAlY 재료로는 이전에 얻을 수 없었던 특성이다. 개질된 MCrAlY 제제와 조합한 알루미늄 스케일은 특정한 유해한 산화물 형성에 대한 배리어로서 작용한다. 본 발명의 조성물은 다수의 응용을 위한 보호 코팅으로서 작용할 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

i. 규소와 하프늄이 없는 것을 특징으로 하는 개질된 MCrAlY 제제 - M은 Co를 약 45 내지 약 73.9 중량%의 양으로, Ni를 0 내지 약 12 중량%의 양으로, Fe를 0 내지 약 12 중량%의 양으로 포함하고;

Cr은 약 15 내지 약 25 중량%의 양이고;

Y는 약 0.1 내지 약 1.0 중량%의 양이고;

Al은 약 5 내지 약 10 중량%의 양이고;

Nb는 약 6 내지 약 15 중량%의 양임 -; 및

ii. 복합 재료의 약 15 내지 약 45 중량%의 양으로 MCrAlY 제제에 혼입된, 금속 산화물인 세라믹 재료를 포함하는 복합 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

i. Co는 약 50 내지 약 65 중량%의 양이고, Ni는 약 2 내지 약 8 중량%의 양이고, Fe는 0 내지 약 6 중량%의 양이고;

Cr은 약 18 내지 약 22 중량%의 양이고;

Y는 약 0.25 내지 약 0.65 중량%의 양이고;

Al은 6 내지 8 중량%의 양이고;

Nb는 약 8 내지 약 11 중량%의 양이고;

ii. 세라믹 재료는 약 18 내지 약 32 중량%의 양으로 MCrAlY 제제에 혼입된 것인 복합 재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 세라믹 재료가 알루미늄, 다른 금속 이온으로 도핑된 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄실리케이트, 이트리아, 이트리아 안정화된 지르코니아, 마그네시아 안정화된 지르코니아, 지르콘, 지르코니아 강인화된 알루미늄, 실리카, 멀라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물인 복합 재료.

청구항 4

제3항에 있어서, 세라믹 재료가 알루미늄인 복합 재료.

청구항 5

제4항에 있어서, 세라믹 재료가 약 18 내지 약 32 중량%의 양의 알루미늄인 복합 재료.

청구항 6

i. 개질된 MCrAlY로 표시되고, 규소 및 하프늄이 없는 것을 특징으로 하는 제1 성분 - M은 Co를 약 45 내지 약 73.9 중량%의 양으로, Ni를 0 내지 약 12 중량%의 양으로, Fe를 0 내지 약 12 중량%의 양으로 포함하고;

Cr은 약 15 내지 약 25 중량%의 양이고;

Y는 약 0.1 내지 약 1 중량%의 양이고;

Al은 약 5 내지 약 10 중량%의 양이고;

Nb는 약 6 내지 약 15 중량%의 양임 -; 및

ii. 보호 복합재 코팅의 약 15 내지 약 45 중량%의 양으로 제1 성분 내에 분산된 세라믹 재료를 포함하는 제2

성분

을 포함하는 보호 복합재 코팅.

청구항 7

제6항에 있어서, 세라믹 재료가 알루미늄, 다른 금속 이온으로 도핑된 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄노실리케이트, 이트리아, 이트리아 안정화된 지르코니아, 마그네시아 안정화된 지르코니아, 지르콘, 실리카, 지르코니아 강인화된 알루미늄, 멀라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물인 보호 복합재 코팅.

청구항 8

제7항에 있어서, 세라믹 재료가 약 18 내지 약 32 중량%의 양의 알루미늄인 보호 복합재 코팅.

청구항 9

제8항에 있어서, 개질된 MCrAlY가 보호 복합재 코팅의 표면 상에 알루미늄 층을 형성할 수 있는 보호 복합재 코팅.

청구항 10

제7항에 있어서, 보호 복합재 코팅의 산소 함량이 약 7 내지 약 25 중량%인 보호 복합재 코팅.

청구항 11

제6항에 있어서, 약 2 내지 약 25 마이크로미터의 알루미늄 스케일(alumina scale)의 선택적 산화 층을 특징으로 하는 보호 복합재 코팅.

청구항 12

기재, 및 상기 기재 상에 배치된 제6항에 따른 보호 복합재 코팅을 포함하는 물품.

청구항 13

제6항에 있어서, 기재와 열 배리어 코팅 사이에 배치된 결합 코트인 보호 복합재 코팅.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 다양한 응용을 위한 보호 코팅의 제조시 신규 MCrAlY 제제, 및 이로부터 유래된 코팅의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로, MCrAlY 코팅은 특정한 보호 산화물 스케일(scale)을 선택적으로 형성하는 능력을 유지하면서도 거대 부피 양의 세라믹을 갖도록 생성될 수 있고, 다른 원하지 않는 산화물뿐만 아니라 부착 물질의 픽업(pick-up)의 시작을 제거하거나 지연시키는 복합 재료이다.

배경 기술

[0002]

연속 어닐링 라인(이하에서 "CAL"이라 부름)은 전형적으로 철강 스트립의 열 처리에 사용된다. 수직 CAL 및 연속 갈바나이징(Galvanizing) 라인(이하에서 "CGL"라 부름)은 통상 가열로, 균열로(soaking furnace) 및 냉각로의 각각의 구획으로 나누어진다. 소정의 열 처리 사이클은 노 온도, 및 스트립이 각 노 구획에서 소비하는 시간(보통 스트립 속도라고 부름)을 제어함으로써 수행된다. 열 처리 구획에는 연속 어닐링 및/또는 연속 갈바나이징 공정을 허용하는 노 롤(furnace roll)이 장착된다. 노 롤은 수직 열 처리 구획의 상부 부분과 저부 부분 상에 위치한 전달 롤로서 작용하고, 금속 스트립은 이들 노 롤에 의해 부유된 채 전달되며 특정 분위기의 온도에서 필요한 시간 노출된다. 이들 롤은 전형적으로 산화철을 금속 철로 전환시키는 환원 분위기에서 600°C 내지 1200°C 범위의 온도에서 작동한다. 롤은 연속 작업의 긴 기간에 걸쳐 고온에서 강철 스트립을 이송하는 능력을 유지할 수 있어야 한다. 그러나, 예를 들어 보다 신속한 라인 속도, 보다 높은 온도 및 고강도 강판(Advanced High Strength Steel, 이하에서 "AHSS"라 부름)의 처리를 포함하는 가혹한 작동 조건으로 인해, 롤은 롤 표면의 마모 및 롤 프로파일의 손상을 포함하는 여러 가지 잠재적 문제를 겪을 수 있다. 또한, 산화물

또는 철 분진 유형의 미립자 물질의 롤 표면의 부착이 작동 동안 스트립으로부터 롤에 전달될 수 있다. 롤 표면 상에 접착 물질의 누적은 전형적으로 "픽업(pick-up)"이라고 부른다. 접착 물질의 픽업은 노 롤이 스트립 표면 상에 품질상 결점을 생성하지 않으면서 강철 스트립을 이송 및 전달할 수 없는 수준으로 누적될 수 있다. 따라서, 롤의 표면을 세척하거나 교체할 수 있도록 노를 중단하여야 한다. 노의 중단은 강철 생산의 관점에서 상당한 손실을 유발한다. 추가로, 노를 개방하고 수리를 위해 냉각시키고 어닐링 온도로 재가열할 경우, 방대한 양의 에너지가 손실된다. 계획된 유지 보수를 위해 1년에 1회 또는 2회 라인을 중단하는 것이 보통이지만, 계획되지 않은 중단은 강철 생산자에게 보다 높은 비용의 한 원인이 된다.

[0003] 픽업 현상의 시작을 지연시키는 수단으로서, 롤 표면 상의 보호 코팅층을 적용하는 것이 널리 알려져 있다. 예를 들어, 금속 합금과 조합된 세라믹이 사용될 수 있다. 카바이드 물질은 저온에서 사용될 수 있다. Cr 및 다른 합금 원소를 함유하는 Ni계 또는 Co계 합금이 금속 매트릭스로서 사용되므로, 내열성 강철 롤 베이스와 순수한 세라믹 사이의 열 팽창 계수(CTE)의 부정합은 짧은 코팅 수명(예를 들어, CTE 부정합에 의한 응력 형성으로 인한 코팅 균열 및 박리에 의한 코팅 수명의 제한)으로 이어지지 않는다.

[0004] 세라믹 재료가 블렌딩되거나 담지된 MCrAlY 재료(식 중, M은 코발트(Co), 니켈(Ni) 및/또는 철(Fe)을 포함할 수 있는 금속을 나타내고; Cr은 크롬을 나타내고; Al은 알루미늄을 나타내고; Y는 이트륨을 나타냄)가 또한 Fe 및 FeO 전달에 저항하도록 고온 노 롤에 적용되었다. 이러한 물질은 1970년대 후반 이래로 예를 들어 수평 CAL을 비롯한 열처리로에 사용되었다. 이들 코팅은 또한 1980년대 초반 이래로 수직 CAL 및 CGL에 도입되었다. 수직 CAL 및 CGL은 현재 보다 큰 노 롤을 갖고 있으며, 보다 신속한 라인 속도로 이동하기 때문에, Fe/FeO의 전달 또는 픽업에 저항할 뿐만 아니라, 강철 스트립으로부터 롤 표면의 마모를 견디는 보호 MCrAlY 코팅을 요구한다. 대략 10 중량%의 담지된 세라믹을 함유하는 MCrAlY 재료로 코팅된 노 롤은 스트립이 중강도 또는 고강도의 저합금(이하에서 "HSLA"로 부름)으로부터 제조되기 때문에 성능이 좋았다(5 내지 10년의 전형적인 수명을 나타냄). 이러한 코팅된 롤의 예는 10 중량% 세라믹으로 담지된 MCrAlY를 개시하는 미국 특허 제4,124,737호 및 미국 특허 제4,822,689호에 기재되어 있다.

[0005] 그러나, 지난 10년 동안, 고강도 강판(이하에서, "AHSS"라 부름)의 출현은 보호 MCrAlY 코팅에 대한 새로운 설계 문제를 제공한다. AHSS는 중강도 강철 또는 HSLA에 비해 상당히 더 많은 합금 원소(예를 들어, Al, Si, Mn 및 Ti)를 함유한다. AHSS의 합금 원소의 증가된 농도는 신세대 MCrAlY 코팅의 유입을 필요로 하게 되었다. 이러한 문제를 해결하려는 선행 기술의 노력이 미국 특허 제6,572,518호에 개시된 바와 같이 시도되었지만, AHSS와 연관된 문제가 상당히 증가함에 따라 더 많은 개선이 요구되고 있다.

[0006] 새로 설계된 MCrAlY 제제 및 코팅에도 불구하고, 픽업 문제는 주요하게 남아 있다. 접착 물질은 노 롤 픽업이 강철 스트립상의 품질상 결점을 유발시키는 수준으로 연속적으로 누적됨으로써, 롤 표면의 세척 및 평탄화를 위해 롤 중단을 초래한다. 또한, 자동차 스탬핑에 사용되는 강철 스트립은 중량 절약을 위해 더 얇아지게 됨으로써, 자동차 연비를 보다 우수하게 한다. 동시에, 품질 요구사항은 증가하고 있으며, 이에 따라 자동차 소비자들이 노출된 폼체 패널 상의 고급 마감을 요구한다. 따라서, 보다 더 감소된 수준의 픽업이라도 보다 얇아진 스트립 상에 결점 또는 덴트를 부여할 것이고, 이는 품질 문제 및 궁극적으로는 불량 스트립을 초래한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 철강 산업에서 노 롤 상의 접착 물질 픽업과 연관된 문제의 관점에서, 산화성 및 부식성 보호를 제공하면서도 파쇄에 저항하고, 또한 노 롤 표면 상의 누적 발생을 감소 및 지연시킴으로써 보다 고품질의 강철 스트립 및 노출된 차체 패널 상의 개선된 차량용 마감을 허용하는 개선된 복합재 코팅에 대한 충족되지 않은 요구가 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 부분적으로 특별한 특성을 갖는 코팅을 제조하는데 사용되는 제제에 관한 것이다. 출발 물질, 및 이 물질과 금속 성분 및 세라믹 성분의 특정한 조합(즉, 복합 재료)의 선택이 코팅의 성능을 상당히 개선시키고, AHSS 응용의 제조시 사용되는 노 롤에 특히 유리한 우수한 특성을 갖는 코팅된 성분을 생성한다는 것을 알아내었다.

[0009] 세라믹 재료와 조합한 소정량의 니오븀(Nb)을 갖는 개질된 MCrAlY 제제의 사용은 접착 물질 픽업의 상당한 지연 또는 감소와 함께 필요한 스케일 보호(예를 들어, 산화알루미늄층)를 나타내는 복합재 코팅을 생성한다는 것을 알아내었다. 생성된 보호 코팅은 특정한 유해한 산화물 형성(예를 들어, Mn을 함유하는 혼합 산화물)을 방해하

도록 작용한다.

- [0010] 본 발명은 다양한 조합으로 하기 측면 중 임의의 것을 포함할 수 있으며, 또한 상세한 설명에 하기 기재된 임의의 다른 본 발명의 측면을 포함할 수도 있다.
- [0011] 제1 측면에서, 복합 재료는 i. 규소 및 하프늄이 없는 것을 특징으로 하는 개질된 MCrAlY 제제 - M은 코발트, 니켈, 철 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Co는 약 45 내지 75 중량%의 양이고, Ni는 약 0 내지 12 중량%의 양이고, Fe은 0 내지 12 중량%의 양이고; Cr은 약 15 내지 25 중량%의 양이고; Y은 약 0.1 내지 1.0 중량%의 양이고; Al은 5 내지 10 중량%의 양이고; Nb는 6 내지 15 중량%의 유효량임 -; 및 ii. 복합 재료의 약 15 내지 45 중량%의 양으로 MCrAlY 제제에 혼입된, 금속 산화물인 세라믹 재료를 포함하고, 개질된 조성물은 코팅을 오버레이하는 보호 알루미늄 스케일로서 Al을 선택적으로 산화시킬 수 있는 복합재 코팅을 형성한다.
- [0012] 제2 측면에서, 보호 복합재 코팅은 i. 개질된 MCrAlY로 표시되고 규소 및 하프늄이 존재하지 않는 것을 특징으로 하는 제1 성분 - M은 코발트, 니켈, 철 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Co는 약 45 내지 75 중량%의 양이고, Ni는 약 0 내지 12 중량%의 양이고, Fe는 약 0 내지 12 중량%의 양이고; Cr은 약 15 내지 25 중량%의 양이고; Y은 약 0.1 내지 1 중량%의 양이고; Al은 약 5 내지 10 중량%의 양이고; Nb는 약 6 내지 15 중량%의 양임 -; ii. 보호 복합재 코팅의 15 내지 45 중량%의 양으로 제1 성분 내에 분산된 세라믹 재료를 포함하는 제2 성분을 포함한다.
- [0013] 제3 측면에서, 보호 코팅의 적용 방법은 (i) 규소 및 하프늄이 없는 것을 특징으로 하는 개질된 MCrAlY 제제 - M은 코발트, 니켈, 철 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Co는 약 45 내지 75 중량%의 양이고, Ni는 약 0 내지 12 중량%의 양이고, Fe는 0 내지 12 중량%의 양이고; Cr은 약 15 내지 25 중량%의 양이고, Y은 약 0.1 내지 1.0 중량%이고; Al은 5 내지 10 중량%의 양이고; Nb는 6 내지 15 중량%의 유효량이고, O는 약 1 내지 4 중량%의 양임 -를 제형화하는 단계; (ii) 산화 환경에서 에어 플라즈마 스프레이(APS) 또는 고속 디토네이션 건(detonation gun)을 사용하여 개질된 MCrAlY 제제를 기재 상에 적용하는 단계; 및 (iii) 코팅을 오버레이하는 보호 알루미늄 스케일로서 Al을 선택적으로 산화시키는 단계를 포함한다.
- [0014] 제4 측면에서, 보호 코팅은, 화학식 MCrAlY로 표시되고 규소 및 하프늄이 없는 것을 특징으로 하는 코팅 - M은 코발트, 니켈, 철 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Co는 약 45 내지 75 중량%의 양이고, Ni는 약 0 내지 12 중량%의 양이고, Fe는 0 내지 12 중량%의 양이고; Cr은 약 15 내지 25 중량%의 양이고; Y은 약 0.1 내지 1.0 중량%이고; Al은 5 내지 10 중량%의 양이고; Nb는 6 내지 15 중량%의 유효량이고; O는 약 1 내지 4 중량%의 양임 - 을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명의 목적 및 이점은 관련된 그의 상세한 설명의 하기 바람직한 실시양태로부터 보다 잘 이해될 것이다. 본 개시내용은 다양한 응용을 위한 보호 코팅의 제조시의 신규 MCrAlY 제제에 관한 것이다. 본 발명의 제제는 노 롤을 포함하지만 이에 제한되지 않는 고온 응용에 특히 적합하다. 개시내용은 다양한 실시양태로 및 본 발명의 다양한 측면 및 특징을 참조하여 본원에 제시되어 있다.
- [0016] 본 발명의 다양한 요소의 관계 및 기능은 하기 상세한 설명에 의해 보다 잘 이해된다. 상세한 설명은 특징들, 측면들 및 실시양태들의 다양한 치환 및 조합을 개시내용의 범위 내에 있는 것으로 고려한다. 따라서, 개시내용은 이들의 특정 특징들, 측면들 및 실시양태들의 이러한 조합 및 치환 중 임의의 것, 또는 그 중에서 선택된 것 또는 것들을 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 또는 이들로 본질적으로 이루어지는 것으로 특정될 수 있다.
- [0017] 상당히 개선된 성능 특징을 갖는 신규 MCrAlY 조성물이 발견되었다. 본원에서 논의되는 바와 같이, 본 발명의 MCrAlY 보호 코팅은 종래의 MCrAlY 재료를 비롯한 물질의 다른 유형에 비하여 향상된 성능을 달성할 수 있다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 조성물은 제제의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율(중량%)로서 표현된다는 것이 이해되어야 한다.
- [0018] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 MCrAlY 조성물은 노 롤 상의 접착 물질의 픽업과 연관된 문제를 크게 감소시키고, 이들의 수명을 연장시킨다. 본 발명의 MCrAlY 조성물은 종래의 MCrAlY 재료에 비해 상당한 개선을 나타낸다. 개선된 제제는 부분적으로는 종래에 가능했던 것보다 상당히 높은 세라믹 담지량에서 알루미늄을 선택적으로 산화시켜 산화알루미늄층 또는 스케일 형성을 형성하면서도 혼합 산화물층을 포함하는 다른 산화물층의 형성을 최소화 및/또는 제거하는 것에 기초한다. 여기서 및 명세서 전반에 걸쳐 사용된 "스케일"이라는 용어는

MCrAlY 코팅된 기재를 덮는 패시베이션된 금속 산화물 표면의 산화물층의 형성을 나타낸다. 코팅의 지속된 보호에 악영향을 미치는 것으로 간주되는 하나 이상의 다른 유형의 스케일 형성을 억제, 최소화 또는 실질적으로 제거하면서 원하는 스케일 형성을 제어하는 능력을 여기서 및 명세서 전반에 걸쳐 "선택적 산화"라 부른다.

[0019] 개질된 MCrAlY 제제는 노 룰에 적용시 접촉제 픽업의 누적을 발생시키지 않으면서 요구되는 화학적 불활성 및 내마모성을 달성할 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, M은 코발트(Co), 니켈(Ni) 및/또는 철(Fe)로부터 선택될 수 있는 금속을 나타내고; Cr은 크롬을 나타내고; Al은 알루미늄을 나타내고; Y는 이트륨을 나타낸다. 바람직하게는, M은 약 45 내지 75 중량% Co, 약 0 내지 12 중량% Ni 및 약 0 내지 12 중량% Fe인 Co, Ni 및/또는 Fe의 조합이다. Cr은 15 내지 25 중량%의 양으로 존재한다. Y는 여러 이점 중에서도, 보호 스케일의 접착성을 향상시키기 위해 0.1 내지 1 중량%의 양으로 존재한다. Al은 약 5 내지 10 중량%로 존재하고, Nb는 약 6 내지 15 중량%로 조성물에 혼입된다. 보다 바람직한 실시양태에서, 제제는 유효량으로 약 50 내지 65 중량% Co, 2 내지 8 중량% Ni, 0 내지 6 중량% Fe, 18 내지 22 중량% Cr, 0.25 내지 0.65 중량% Y, 6 내지 8 중량% Al 및 8 내지 11 중량% Nb이다.

[0020] 다수의 종래의 MCrAlY 코팅과는 달리, 본 발명의 본원에 기재된 제제는 구체적으로 구소 및 하프늄 첨가제를 배제하는데, 이들은 해로운 산화물 형성을 방지하고 고온(1,000 내지 1,500°C)에서 산화시의 산화물 스케일 파쇄와 같은 개선된 특성을 부여하는 데 도움을 주기 위해 종래의 MCrAlY 코팅에 통상적으로 사용된다.

[0021] 일반적으로 말하자면, 많은 양의 세라믹 재료를 MCrAlY 재료에 혼입시키는 것은 특정 코팅 특성을 달성하는데 바람직하다. 본 발명의 조성물의 MCrAlY와 추가 세라믹 재료의 블렌딩 또는 담지는 알루미늄 스케일 형성(예를 들어, 2 내지 25 마이크로미터 범위의 두께를 가짐)으로 인해 개선된 성능을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 종래 MCrAlY 재료는 알루미늄 스케일을 형성하기 위해서 적당한 수준의 Cr 및 Al을 갖고, 단지 제한된 양의 세라믹 재료, 예컨대 금속 산화물(예를 들어, 알루미늄)을 함유해야 한다. 선행 기술 비교 실시예의 시험(하기에 나타내는 바와 같음)은 본 발명의 조성물만이 약 15 내지 45 중량%의 높은 수준의 세라믹으로 담지될 경우 알루미늄 스케일을 형성할 수 있음을 나타내었다. 본 발명과는 달리, 선행 기술 조성물은 이렇게 높은 수준의 세라믹 담지시 크로미아 스케일을 형성하였다.

[0022] 예를 들어 알루미늄, 다른 금속 이온으로 도핑된 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄실리케이트, 이트리아, 이트리아 안정화된 지르코니아, 마그네시아 안정화된 지르코니아, 지르콘, 지르코니아 강인화된 알루미늄, 실리카, 멀라이트 및 이들의 조합과 같은 다양한 세라믹 재료, 특히 금속 산화물이 개질된 MCrAlY 조성물에 조합되거나, 담지되거나 블렌딩될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 세라믹 재료는 화학식 Al₂O₃로 표시되는 알루미늄이다. 고 담지량의 알루미늄 세라믹 재료는 생성된 코팅에 고온 경도, 내마모성, 내구조성 및 내구성 및 크립 저항성의 바람직한 특성을 부여한다.

[0023] 개질된 MCrAlY 코팅 성능의 유효성은 코팅의 특성 및 지속적인 성능에 해로운 것으로 간주되는 다른 스케일링된 산화물의 형성을 억제, 실질적으로 최소화 또는 제거하면서 Al을 선택적으로 산화시켜 알루미늄 스케일을 형성하는 능력에 적어도 부분적으로 의존한다는 것을 알아내었다. 특히, Cr₂O₃ 스케일("Cr이 풍부한 스케일") 및 다른 스케일 배리어는 일반적으로 AHSS 제조시 사용되는 노 룰 상의 Al₂O₃ 스케일 배리어에 비해 성능이 열악할 수 있다는 점이 인지되지 않았다. Cr₂O₃ 배리어는 전통적으로 온화한, HSLA 및 AHSS 1세대 응용(환원 분위기에서 작동시)에 대한 보통 작동 조건에서 허용가능하였다. 이와 같이, 종래의 MCrAlY 코팅은 Cr이 풍부한 스케일 형성을 선호하는 경향이 있었다. 그러나, 본 발명은 Cr₂O₃ 배리어가 상당히 많은 양의 Mn, Si, Al, Ti 등의 합금 원소를 특징으로 하는 AHSS 2세대 또는 3세대 조성물을 형성하는 산화물 스케일과 접촉할 경우 가속화된 픽업을 하기 쉬울 수 있음을 인지하였다. 증가된 농도의 이러한 합금 원소는 열 처리 분위기 동안 이들의 개별 산화물 형태로부터 환원되지 않는 경향이 있다. 이와 같이, 이들은 다른 산화물과 조합하고 노 룰 상에 픽업을 가속화하는 유해한 복합 산화물을 형성하게 된다.

[0024] 본 발명은 특정 MCrAlY 제제 상에 형성될 수 있는 스케일의 유형이 MCrAlY 제제 내의 크롬과 알루미늄의 양에 좌우된다는 것을 인지하였다. 추가로, MCrAlY에 첨가되어 복합 재료를 형성하는 산화물을 포함하는 세라믹은 배리어로서 작용하여, 형성되는 스케일의 유형에 영향을 미칠 수 있다(구체적으로 알루미늄 스케일의 형성을 방해함). 임의의 특정 이론에 제한되지는 않지만, Al 이온보다 작은 이온성 반경을 갖는 과도(transient) Cr 이온이 배리어 탑재 복합 재료를 통해 보다 용이하게 이동하는 경향이 있다고 생각한다. 고 담지량의 세라믹 재료, 예를 들어, 15 내지 45 중량%의 알루미늄에서, 선행 기술은 크롬 이온이 코팅 표면에 확산되고 산화되어, 일반적으로 화학식 Cr₂O₃로 표시될 수 있는 Cr이 풍부한 스케일을 형성하는 것을 나타낸다.

[0025] 종래의 MCrAlY 조성물이 본 발명의 정의된 범위 내에 있는 정확한 Cr 및 Al 비로 제형화되는 경우라도, 종래의

MCrAlY 코팅 내 고 함량 세라믹 재료의 담지는 Al₂O₃ 스케일에 대한 확산 배리어를 생성함으로써 개질된 MCrAlY 코팅의 매트릭스 내에서부터 코팅 표면으로 Al의 전달 및 확산을 억제하는 경향이 있다는 점에 주의해야 한다. 결과적으로, Al₂O₃ 스케일의 형성이 실질적으로 방해된다. Al₂O₃ 스케일 대신에, Cr은 적어도 부분적으로는 크롬이 알루미늄보다 작은 이온성 반경을 가짐으로 인해 코팅 표면에 확산되는 것처럼 보인다. 이와 같이, Cr은 표면에서 산화되어 본 발명에서 열악한 스케일로서 간주되는 Cr₂O₃ 스케일 배리어를 형성한다.

[0026]

비교 실시예에 나타내는 바와 같이, Cr이 풍부한 스케일은 궁극적으로 노 롤의 고장 메커니즘을 유도할 수 있는 노 롤 상의 문제가 되는 접착성 픽업의 형성에 대한 전구체일 수 있다. 예를 들어, Cr₂O₃는 강철 스트립으로부터의 망간 산화물과 반응하여 실험식 MnCr₂O₄로 표기되는 특정 유형의 복합 산화물을 형성할 수 있다는 것을 알아내었다. 이러한 구조는 화학식 (A⁺²)₁(B⁺³)₂O₄로 표시되는 혼합 산화물 또는 복합 산화물 제제로서 간주되며, 식 중, Mn은 +2 산화 상태를 갖는 금속 A이고, Cr은 +3 산화 상태를 갖는 금속 B이다. 또한, 노에서 환원되지 않고 강철 스트립 내에 함유된 다른 합금 원소는 Cr₂O₃와 반응하여 다른 복합 산화물을 형성할 수 있다. 일반적으로 말하자면, 복합 산화물의 형성이 문제이다. 복합 산화물은 롤이 강철 제품 상에 품질상 결점을 유발하지 않으면서 강철 스트립 또는 플레이트를 이송 또는 전달할 수 없는 허용가능하지 않은 수준으로 롤과 강철 스트립 또는 플레이트 사이에 누적될 수 있는 접착 물질을 형성할 수 있다. 이러한 수준까지 유해한 복합 산화물의 누적은 노 롤의 표면을 세척하거나 또는 보다 가능성 있게는 롤을 교체할 수 있도록 CAL 및 CGL를 중단시킬 수 있어, 롤의 수명을 단축시킨다. 이러한 중단 및 보다 낮은 처리량으로부터 유발되는 작동 비용의 증가는 지속적인 문제점이다.

[0027]

이와 관련하여, 본 발명의 개질된 MCrAlY 코팅은 구체적으로 크로미아 스케일을 포함하는 다른 유형의 스케일을 최소화하거나 또는 실질적으로 제거하면서 알루미늄 스케일 형성을 선택적으로 산화시키는 방향으로 제형화된다. 위에 놓이는 알루미늄 스케일은 종래에 발견된 것보다 상당히 더 많은 양의 Mn, Si, Al, Ti의 합금 원소 및 그의 상응하는 산화물 형태를 함유하는 물질과 접촉하는 기재 표면을 충분히 보호할 수 있는, 코팅에 대한 보호 표면 산화물로서 작용한다. 아래쪽 노 롤 표면의 바람직한 내산화성은 코팅 상부 표면을 따른 보호 알루미늄 표면 산화물의 형성에 좌우된다. 개질된 MCrAlY 상에 형성된 알루미늄 스케일은 부식 및/또는 고온 부식성 환경에서의 추가적인 산화에 대해 비교적 불활성인 물리적 배리어로서 작용한다. 놀랍게도, 개질된 MCrAlY에 추가로 상당한 Nb가 첨가된 코팅 상에 형성된 연속 알루미늄 스케일은 코팅 표면 상의 복합 산화물 형성 및 픽업의 생성에 보다 내성이 있다. 고 담지량의 세라믹을 함유하면서도 연속 알루미늄 층을 형성할 수 있는 개질된 MCrAlY 코팅은 예를 들어 터빈 엔진 요소를 포함하는 다수의 고온 응용에 적합한 보호 코팅으로 간주된다.

[0028]

알루미늄 스케일의 선택적 산화를 달성하는 능력은 적어도 부분적으로 본 발명의 MCrAlY 조성물 내에 Al 대 Cr의 상대량에 의해 영향을 받을 수 있다. 하기에 논의될 MCrAlY 제제의 광범위한 스크리닝에 기초하여, Al와 Cr의 상대적인 양을 제어하는 것이 고 담지량의 세라믹에서 코팅을 따라 형성되는 보호 산화물 스케일의 특징을 나타낼 수 있다는 것을 알아내었다. Al과 Cr이 본 발명의 제제 양 미만인 경우, 산화 또는 부식 환경에서 보호성이 아닌 약한 금속 산화물(Ni, Co 또는 Fe 기재) 스케일이 형성되는 것이 관찰되었다. 반면에, 충분한 Cr 및 본 발명의 제제 미만의 적은 Al을 갖는 경우, 산화크롬(즉, Cr₂O₃) 스케일이 형성되는 것이 관찰되었다. 이전에 언급된 바와 같이, 산화크롬은 일부 부식성 환경에 보호성인 경향이 있지만, 산화알루미늄(Al₂O₃)만큼 보호성인 것으로 보이지는 않는다. 각각 본 발명의 개질된 MCrAlY 제제의 범위 내에 있는 충분한 Cr 및 Al을 갖는 경우, 보호성 산화알루미늄 스케일이 형성되는 것이 관찰되었다. 여기에 개시된 본 발명의 MCrAlY의 특정 제제는 알루미늄 스케일은 형성되고 코팅 특성에 유리하지 않은 것으로 간주되는 크로미아 스케일 및 다른 스케일은 최소화되는 선택적 산화가 수행되게 한다.

[0029]

알루미늄 스케일의 선택적 산화 이외에, 본 발명은 또한 MCrAlY 재료로부터 알루미늄이 선택적으로 산화되어 알루미늄 스케일을 형성할 수 있게 하면서 MCrAlY 코팅 내의 세라믹 재료, 예컨대 알루미늄의 담지량을 최대화하는 능력을 갖는다는 점에서 독특하다. 한 실시양태에서, 놀랍게도 개질된 MCrAlY 제제는 개질된 MCrAlY 코팅 표면을 따라 Al을 선택적으로 산화하여 알루미늄 스케일을 형성하는 능력을 여전히 보유하면서 약 15 내지 45 중량%, 또는 바람직하게는 18 내지 32 중량%, 또는 보다 바람직하게는 20 내지 30 중량%의 세라믹(예를 들어, 알루미늄, 다른 금속 이온으로 도핑된 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄노실리케이트, 이트리아, 이트리아 안정화된 지르코니아, 마그네시아 안정화된 지르코니아, 지르콘, 지르코니아 강인화된 알루미늄, 실리카, 멀라이트 및 이들의 조합)으로 담지될 수 있다는 것을 알아내었다. 바람직한 실시양태에서, MCrAlY에 담지되는 세라믹은 알루미늄이다. 고 담지량의 알루미늄 세라믹은 충분한 크립 저항성, 높은 마모 경도 및 고온 경도를 특징으로 하는 세라믹 산화물 분산에 의해서 MCrAlY 코팅에 구조적 안정성을 제공한다. 이러한 구조적 안정성은

1000℃ 이상만큼 높은 승온시 위에 놓이는 알루미늄 스케일에 충분한 지지체를 제공한다.

[0030] 따라서, 본 발명은 15 중량% 이상의 고 담지량의 세라믹에서 알루미늄 스케일의 형성을 달성하도록 선택된 요소의 조합을 포함한다. 본 발명의 요구되는 범위 내에서 Al과 Cr의 수준을 유지하는 것 이외에, 니오븀이 바람직하게는 약 6 내지 15 중량%(Nb)의 유효량으로 존재한다. 임의의 이론에 제한되지는 않지만, Nb는 보다 고 담지량의 알루미늄의 조건 하에서도 코팅 표면을 따라 연속 알루미늄 스케일 층의 형성에 도움이 되는 개질된 MCrAlY 코팅 내의 조건을 생성하는 데 도움을 줄 수 있다고 생각된다. Nb의 유효량을 조작하는 것은 여전히 코팅의 표면을 따라 보호성 알루미늄 스케일의 형성을 허용하면서도 MCrAlY 코팅에 담지될 수 있는 최대 세라믹 재료를 증가시키는 데 역할을 하는 것처럼 보인다. 알려지지 않은 메카니즘에 의해 Nb는 크로미아 형성 및 표면 상에 복합 산화물이 형성되는 능력을 억제하는 동시에, 개질된 MCrAlY 코팅 표면 상의 알루미늄 스케일 형성에 유리하게 도움을 주고/주거나 안정화시킬 수 있다. 이와 같이, Nb는 코팅 표면 상에 형성된 복합 산화물의 시작을 지연시키고 이들의 전체 양을 감소시키는 유리한 메카니즘에 관련된 것처럼 보인다. 예를 들어, 실시예에 기재되는 바와 같이, 개질된 MCrAlY 제제에 20 내지 30 중량%의 알루미늄 세라믹을 혼입시키는 것은 Cr이 풍부한 스케일이 검출되지 않으면서도 여전히 Al₂O₃ 스케일 층이 코팅의 보호성 스케일링된 표면으로서 형성되게 한다.

[0031] 반면에, 20 내지 30 중량%에 근접하는 세라믹 재료 담지량을 갖는 종래의 MCrAlY 코팅은 표면 상에 알루미늄 스케일을 형성할 수 없었다. 오히려, 하기 비교 실시예에 나타난 바와 같이 종래의 MCrAlY 코팅은 전형적으로 15 중량%의 세라믹 재료 담지량을 초과하면서도 여전히 연속 알루미늄 스케일을 형성할 수는 없었다. 이전에 언급된 바와 같이, 10 중량% 초과로 담지된 상승된 수준의 세라믹 재료(예를 들어, 알루미늄)는 MCrAlY 코팅 표면으로의 알루미늄 확산에 장애물로서 작용할 수 있는 응집체 크기 및 부피를 갖는다. 이러한 조건 하에서, 크롬이 표면으로 확산되어, 픽업과 관련된 혼합 산화물 또는 복합 산화물의 형성의 잠재적인 원인으로 밝혀진 보다 덜 보호성인 Cr이 풍부한 스케일을 형성할 수 있다.

[0032] 특정 중량 백분율 범위 내의 Nb의 존재 및 특정 범위 내의 Al과 Cr의 비는 코팅 표면에서 Al의 알루미늄 스케일로의 선택적 산화를 약화시키지 않으면서도 고 담지량의 세라믹이 개질된 MCrAlY 코팅에 혼입될 수 있는 상승작용적 관계를 생성한다. Nb는 혼합 산화물 구조의 형성을 억제하는 것처럼 보인다(예를 들어, Cr₂O₃ 스케일 및/또는 산소가 존재하는 경우 가능한 MnAl₂O₄ 형성과 함께 MnCr₂O₄가 지배적일 수 있음). 이와 같이, Nb의 가능한 한 이점은 Cr과 Mn 확산과 상호작용의 제한이다. 상승작용은 또한 산화 환경에서 제제를 적용하는 능력을 제공한다. 비교시, 종래의 MCrAlY 코팅은 표면을 따른 산화물 스케일이 후속 열처리 단계에서 형성될 수 있도록 낮은 산소 환경에서 기재에 적용되는 것을 요구한다. 코팅 내에 함유된 상승된 수준의 산소는 표면을 따른 알루미늄 스케일 형성을 잠재적으로 억제하는 확산 배리어로서 작용할 수 있는 유해한 내부 산화물을 형성한다. 결과적으로, 종래의 MCrAlY 코팅을 적용하기 위한 열 스프레이 절차는 전형적으로 코팅의 표면을 따른 제어된 산화물 스케일 형성을 가능하게 할 정도로 낮은 산소를 유지하는 것을 요구한다. 이를 위해서, 생성된 코팅에서 낮은 산소 함량을 유지하기 위해 공정에서 산소 동반이행을 최소화하기 위한 불활성 기체 쉴드를 이용하는, 비교적 복잡하고 고비용의 표면 개선 공정, 예를 들어 전자 빔 물리 증착(EBPVD), 저압 플라즈마 스프레이(LPPS), 또는 덮인(shrouded) 플라즈마 스프레이가 요구된다.

[0033] 개질된 MCrAlY는 EBPVD, LPPS 또는 덮인 플라즈마 스프레이 공정에 비해 단순한 스프레이 공정으로 간주되는 에어 플라즈마 스프레이 기술을 이용하는 독특한 능력을 제공할 수 있다. 본 발명의 코팅을 기재 상에 에어 플라즈마 스프레이하여 코팅 내에 높은 산소(예를 들어, 1 내지 4 중량%)의 잠재적 누적에도 불구하고 적용된 코팅의 표면 상에 원하는 알루미늄 스케일을 형성할 수 있다. 이와 같이, 종래의 MCrAlY 코팅과는 달리, 본 발명의 코팅 내의 산소의 누적 및 이들 내에 상응하는 내부 산화는 코팅 표면 상에 알루미늄 스케일의 형성에 대한 배리어로서 거동하지 않을 수 있다. 본 발명의 신규 MCrAlY 코팅은 진공을 요구하지 않는 저비용 에어 플라즈마 스프레이 변법을 허용한다. 저비용 에어 플라즈마 스프레이 기술은 종래의 MCrAlY 코팅에서는 가능하지 않았다. 이러한 저비용 에어 플라즈마 스프레이를 위한 다수의 응용이 적합할 수 있다. 본 발명의 개질된 MCrAlY 코팅 제제는 저압 플라즈마 스프레이(LPPS), 에어 플라즈마 스프레이(APS), 덮인 APS, 고속 산소 연료(HVOF) 또는 고속 디토네이션 건(D-gun 또는 수퍼 D-gun)을 비롯한 각종 스프레이 기술에 의해 적용될 수 있다. 한 실시양태에서, 디토네이션 건 스프레이 기술은 각각 그 전문이 본원에 참조로 포함된 미국 특허 제5,741,556호; 동 제2,714,563호; 동 제2,972,550호; 및 동 제4,902,539호에 기재된 바와 같이 이용될 수 있다. 일반적으로 말하자면, 디토네이션 건 공정은 디토네이션 웨이브를 생성하는 산소-탄화수소 연료 혼합물의 발화를 포함한다. 디토네이션 웨이브가 배럴 아래로 지나가면서 코팅 물질이 가열되고 배럴로부터 코팅되는 물품 상으로 가속화된다(이로써, 물질 내의 온도 및 속도를 부여함). 산소의 존재 하에 본 발명의 제제를 적용하는 능력은

낮은 산소를 요구하는 종래 스프레이 기술에 비하여 보다 덜 복잡하고 보다 낮은 비용의 기술을 허용한다. 또한, 스프레이 공정 동안 알루미늄 스케일의 형성을 선택적으로 산화하는 본 발명의 능력은 선택적인 산화물 스케일의 형성을 위한 후속 열 처리 단계를 제거할 수 있고, 이로써 코팅을 적용하는 공정을 더 간소화시키기 때문에 유리하다.

[0034] 따라서, 본 발명의 조성물은 종래의 MCrAlY 재료와 비교하여 코팅 내에서 상승된 양의 산소를 함유할 수 있고, 선택적 산화를 수행하여 코팅 표면 상에 보호 알루미늄 스케일을 형성하는 능력을 여전히 보유한다. 또한, 많은 양의 세라믹, 특히 금속 산화물(예를 들어, 알루미늄)이 코팅에 담지될 수 있다. 따라서, 본 발명의 보호 복합재 코팅의 산소 함량은 약 7 내지 약 25 중량%이다. 코팅 내의 보다 높은 양의 산화물 및 알루미늄은 놀랍게도 코팅 표면 상에 알루미늄 스케일 형성에 대한 배리어를 생성하지 않는다. 달리 말하자면, MCrAlY 코팅 내로부터의 알루미늄은 코팅 내에서 응집체 크기로 인해 산소 전달에 대한 배리어로서 작용할 것으로 예상되는 높은 담지량의 세라믹에도 불구하고 알루미늄 스케일을 형성할 수 있다. Nb와 조합한 개질된 MCrAlY 제제는 (특히 AHSS에서 발견된 미환원 산화물에 노출 시) 코팅 표면 상의 복합 산화물 형성을 제거 또는 방해하도록 코팅의 거동을 변경하는 것처럼 보인다.

[0035] 본 발명의 개질된 MCrAlY 제제는 노 롤 이외에 각종 분야에 적합하다. 예를 들어, 20 내지 30 중량%의 고 담지량의 세라믹을 갖는 개질된 MCrAlY 제제는 고온 산화 내성, 고온 부식 내성 및 고온 내마모성을 요구하는 응용분야에, 예컨대 항공기의 터빈 블레이드의 고온 성분, 또는 발전 산업에 코팅될 수 있다. 알루미늄과 블렌딩된 개질된 MCrAlY로 코팅된 항공기 부품에서, 알루미늄 스케일은 망간, 티타늄 및 규소의 산화물에 화학적으로 불활성인 효과적인 확산 배리어로서 작용할 수 있다. 개질된 MCrAlY 제제가 원하지 않는 산화물, 예컨대 노 롤 상의 상기한 혼합 산화물의 형성에 대한 효과적인 확산 배리어로서 작용하게 하는 동일한 특성은 개질된 MCrAlY 제제가 항공기 부품의 표면을 보호하게 한다.

[0036] 또 다른 응용에서, 개질된 MCrAlY 제제는 열 배리어 코팅을 덮기 위한 결합 코트로서 이용할 수 있다. 알루미늄 스케일의 선택적 산화는 결합 코트와 덮는 열 배리어 코팅 사이의 계면에서 열 성장 산화물(TGO)의 성장을 감소시키기 위한 효과적인 확산 배리어로서 작용한다. 알루미늄 스케일은 Cr이 풍부한 스케일과 같은 다른 스케일과 비교하여 결합 코트 안쪽으로 산소에 대해 보다 우수한 확산 배리어로서 작용한다. 또한, 알루미늄 스케일은 Cr이 풍부한 스케일과 같은 다른 스케일과 비교하여 더 큰 불활성을 갖는다. 결과적으로, 알루미늄 스케일은 단지 수 마이크로미터, 예컨대 바람직하게는 2 내지 25 마이크로미터 또는 보다 바람직하게는 2 내지 5 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다. 또한, 세라믹, 특히 금속 산화물(예를 들어, 알루미늄)의 MCrAlY 결합 코트의 증가된 다지량은 결합 코트가 기재와 세라믹 사이의 열 팽창 계수 부정합으로 인한 잔류 응력을 보다 덜 갖게 한다. 이러한 방식으로, 덮는 열 배리어 코팅은 보다 유연하고, 파쇄 또는 균열에 대해 감소된 경향을 갖고, 이로써 열 배리어 코팅의 작동 수명을 연장한다. 따라서, 개질된 MCrAlY 제제는 기체 터빈 및 항공우주 터빈 성분을 포함하는 다양한 고온 응용에 동일계(in situ) TGO 성장을 제한함으로써 다른 종래의 결합 코트에 비해 우수한 결합 코트로서 기능할 수 있다.

[0037] 개질된 MCrAlY 제제의 변형이 이용될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 예로써, 본 발명의 개질된 MCrAlY 제제는 높은 수준의 세라믹 담지량이 필요하지 않은 응용을 위해 세라믹 재료의 상당한 담지량 없이도 이용될 수 있다. 한 실시양태에서, 세라믹 담지량은 약 15 중량% 이하의 범위일 수 있다. 또 다른 응용에서, 개질된 제제는 임의의 세라믹 담지량을 포함하지 않을 수 있고, 이는 세라믹 담지를 요구하지 않거나 충분한 금속 산화물이 복합재 퇴적시 존재하는 산소로부터 형성되는 응용에 충분할 수 있다.

[0038] 하기 실시예에서 나타내고 논의되는 바와 같이, 본 발명의 제제와 다른 물질을 비교하기 위한 다수의 실험을 수행하였다. 성공적인 제제에 대한 기준은 원하는 보호 스케일을 선택적으로 산화시키는 능력을 유지하면서도 제제 내에 다량의 세라믹을 블렌딩하는 능력에 좌우된다.

[0039] 실험은 CAL 및 CGL의 노 조건을 시뮬레이션하였다. 일반적으로, 자동차 응용을 위한 고강도 강관을 가공하는 CAL 및 CGL의 노 분위기는 환원 분위기의 결과로서 적은 양의 산소를 목표로 한다. 이와 관련하여, 자동차 응용을 위한 AHSS 스트립을 가공하는 CAL 및 CGL는 전형적으로 높은 음성 이슬점(즉 낮은 산소 함량)을 생성하는 질소-수소 혼합물을 공급함으로써 생성되는 환원 분위기를 사용한다. 이들 거대 노는 전형적으로 거의 밀폐되지 않는다. 이와 같이, 노는 노 분위기에서 상승된 수준(백만분율 범위, ppm)의 산소를 가질 수 있다.

[0040] 실험실 노 시험은 CAL 및 CGL에서 나타나는 픽업을 복제하는데 사용되었다. 채택된 시험 방법론은 각 실시예에서 동일하였다. 1 인치 직경 시험 버튼은 유형 304 스테인레스 스틸(Fe-Cr-Ni 합금)로부터 제조되었고, 노 롤 베이스 또는 기재로서 사용된 내열성 강철 캐스팅을 시뮬레이션하기 위해 사용되었다(전형적인 캐스팅은 단련된

유형 302와 유사한 Fe-Cr-Ni 합금 유형 HF, 및 단련된 유형 309와 유사한 유형 HH를 포함함). 스테인레스 스틸 시험 버튼은 그 안에 분산된 다양한 양의 세라믹을 갖는 MCrAlY 제제로 코팅되었다. 각 시험에서 사용된 실험실 노는 기체 유동시 900°C에서 작동할 수 있는 석영 튜브 유형을 포함하였다. 유동 기체는 AHSS를 가공하는 CAL 및 CGL에서 발견되는 적은 양의 산소(예를 들어, 10 내지 100 ppm)를 시뮬레이션하기 위해 아르곤(Ar)일 수 있다.

[0041] 본 발명의 개질된 MCrAlY 제제와 다른 물질을 적절히 비교하기 위해서, 실험실 시험은 구체적으로 가속화된 픽업을 시뮬레이션하도록 설계되었다. 시험 샘플을 실제 CAL 및 CGL에서 사용되는 코팅의 샘플과 비교한 경우, 2 내지 4주의 실험실 시험은 코팅의 표면에 부착된 픽업과 관련된 코팅된 노 롤 수명 2 내지 3년을 시뮬레이션한 것으로 결정되었다. 이와 관련하여, 아르곤은 유동 기체(5 CFH(시간당 세제곱 피트)의 유량)으로서 공급되었고, 아르곤의 공급은 2.25 인치(5.7 cm) 직경 석영 튜브의 폐쇄된 말단에 들어가는 방식으로 구성되었다. 단열재를 사용하여 절반이 폐쇄된 말단부를 형성하고, Ar이 누출되고 최소 산소(즉, 10 내지 100 ppm)가 노 분위기에 도입되도록 노에 약간의 양압을 생성하였다. 코팅된 샘플을 노에 위치시킬 때, 전형적으로 AHSS 강철에서 발견되는 높은 수준의 Mn/MnO 및 스트립 상에 형성되는 상응하는 산화물을 복제하기 위해서 코팅된 샘플의 표면 상에 Fe/FeO 및 Mn/MnO 분말을 뿌렸다. 코팅된 표면의 상부에 형성되는 스케일의 성질은 원소 점 지도(elemental dot map)의 형태로 분석을 제공하기 위해 에너지 분산 분광분석법(EDS)를 사용하는 주사 전자 현미경검사(SEM)에 의해 측정하였다. 착색된 원소 점 지도를 현미경 사진과 겹쳐서 원소가 존재하는 곳을 도시하고 존재하는 상 및 화합물의 유형을 나타내었다.

[0042] **비교 실시예 1**

[0043] 종래의 MCrAlY 제제(본원에서 비교 실시예 1로 표기되고, 미국 특허 제4,124,737호에 개시됨)를 채택하여 그 전문이 본원에 참조로 포함된 미국 특허 제5,741,556호에 기재된 방법을 사용하여 코팅을 생성하였다. MCrAlY는 Co 54 중량%, Cr 25 중량%, Al 7.5 중량%, Ta 10 중량%, 및 Y, Si, 및 C 각각에 대해 1% 미만의 조성을 가졌다. MCrAlY를 10 중량%의 Al2O3 세라믹과 블렌딩하여 90 중량% MCrAlY 및 10 중량% Al2O3(75 부피% MCrAlY 및 25 부피% Al2O3에 상응함)의 복합 혼합물을 생성하였다. 상기 설명한 바와 같이, 코팅을 오스테나이트계 스테인레스강 기관 상에 적용하였다. 생성된 코팅 조성물은 Co 51 중량%, Cr 22.5 중량%, Al 12 중량%, Ta 9 중량%, O 5 중량%, 및 Y, Si, 및 C 각각에 대해 1% 미만이었다. 노 조건은 CAL 및 CGL의 코팅된 노 롤 상에서 발견되는 픽업을 가속화하고 시뮬레이션하도록 설계되었다.

[0044] 2주 후, 알루미늄 스케일이 코팅 표면에 형성되었고, 이는 코팅 내로부터 알루미늄(10 중량% 알루미늄이 담겨 있음)이 코팅 표면으로 확산하여 산화물 스케일을 형성할 수 있었음을 나타냈다. 그러나, 종래 MCrAlY 제제 상에 형성된 알루미늄은 유해한 혼합 산화물 형성에 대한 배리어로서 작용하지 않았다. 원소 점 지도는 Fe/FeO 및 Mn/MnO가 Al2O3 스케일과 반응하여 AHSS를 가공하는 CAL 또는 CGL에서 픽업을 생성하는 혼합 산화물을 형성하는 것을 나타내었다.

[0045] **비교 실시예 2**

[0046] 종래의 MCrAlY 제제(본원에서 비교 실시예 2로 표기되고, 미국 특허 제4,822,689호에 개시됨)를 채택하여 그 전문이 본원에 참조로 포함된 미국 특허 제5,741,556호에 기재된 방법을 사용하여 코팅을 생성하였다. MCrAlY는 Co 54 중량%, Cr 25 중량%, Al 7.5 중량%, Ta 10 중량%, 및 Y, Si, 및 C 각각에 대해 1% 미만의 조성을 가졌다. MCrAlY를 30 중량%의 Al2O3 세라믹과 블렌딩하여 70 중량% MCrAlY 및 30 중량% Al2O3(50 부피% MCrAlY 및 50 부피% Al2O3에 상응함)의 복합 혼합물을 생성하였다. 코팅을 오스테나이트계 스테인레스강 기관 상에 적용하였다. 생성된 코팅 조성물은 Co 40 중량%, Cr 17.5 중량%, Al 21 중량%, Ta 7 중량%, O 14 중량%, 및 Y, Si, 및 C 각각에 대해 1% 미만이었다. 노 조건은 비교 실시예 1과 유사하게 CAL 및 CGL의 코팅된 노 롤 상에서 발견되는 픽업을 가속화하고 시뮬레이션하도록 설계되었다.

[0047] Al2O3 스케일 대신에, Cr2O3 스케일이 코팅의 표면 상에 형성되었고, 이는 알루미늄이 산화물 스케일을 형성하기 위해 코팅 표면에 확산될 수 없음을 나타내었다. 복합제에서 높은 부피 분획의 Al2O3(30 중량%)는 배리어로서 작용하였다. 종래의 MCrAlY 제제 상에 형성된 크로미아 스케일은 유해한 혼합 산화물 형성을 억제하지 않았다. 원소 점 지도는 Mn/MnO가 Cr2O3 스케일과 반응하여 혼합 산화물(예를 들어, MnCr2O4)(AHSS 제조와 관련된 픽업에서 공통 성분)을 형성하는 것을 나타내었다.

[0048] **비교 실시예 3**

[0049] 또 다른 종래의 MCrAlY 제제(본원에서 비교 실시예 3으로 표기되고, 미국 특허 제6,572,518호의 유도체로서 개

시된)를 채택하여 미국 특허 제5,741,556호에 기재된 방법을 사용하여 코팅을 생성하였다. MCrAlY는 Ni 75 중량%, Cr 16 중량%, Al 5 중량%, Fe 3 중량% 및 Y 0.5 중량%의 조성을 가졌다. MCrAlY는 30 중량%의 세라믹과 블렌딩하여 70 중량% MCrAlY 및 30 중량% 세라믹(50 부피% MCrAlY 및 50 부피% 세라믹에 상응함)의 복합 혼합물을 생성하였다. 세라믹은 Y2O3과 Cr3C2의 혼합물이었다. Y2O3은 Y 79 중량% 및 O 21 중량%의 체제를 가졌다(전체 복합체의 20 중량%를 구성하였음). Cr3C2는 Cr 87 중량% 및 C 13 중량%의 체제를 가졌다(전체 복합체의 10 중량%를 구성하였음). 코팅을 오스테나이트계 스테인레스강 기관 상에 적용하였다. 생성된 코팅 조성물은 Ni 53 중량%, Cr 20 중량%, Al 3.5 중량%, Y 16 중량%, O 4 중량%, C 2.6 중량% 및 Fe 2 중량%이었다. 노 조건은 비교 실시예 1과 유사하게 CAL 및 CGL의 코팅된 노 롤 상에서 발견되는 픽업을 가속화하고 시뮬레이션하도록 설계되었다.

[0050] Cr2O3 스케일이 코팅의 표면 상에 형성되었고, 이는 알루미늄이 산화물 스케일을 형성하기 위해 코팅 표면에 확산될 수 없음을 나타내었다. 복합체에서 높은 부피 분획의 세라믹 재료(즉, 20 중량% Y2O3 및 10 중량% Cr3C2)은 배리어로서 작용하였다. 종래의 MCrAlY 체제 상에 형성된 크로미아 스케일은 유해한 혼합 산화물 형성을 억제하지 않았다. 원소 점 지도는 Mn/MnO가 Cr2O3 스케일과 반응하여 MnCr2O4(AHSS 제조와 관련된 픽업에서 공통 성분)을 갖는 혼합 산화물을 형성하는 것을 나타내었다.

[0051] **비교 실시예 4**

[0052] 100% 알루미늄(A1203)를 채택하여 미국 특허 제5,741,556호에 기재된 방법을 사용하여 탑 코팅층(대략 50 마이크로미터 두께)을 생성하였다. 알루미늄 층과 오스테나이트계 스테인레스강 사이의 900°C에서의 CTE 부정합으로 인해, 결합 코트 층(비교 실시예 1의 50 마이크로미터)을 사용하여 CTE 구배를 형성하고, 알루미늄 층과 오스테나이트계 스테인레스강 사이의 CTE 부정합 응력을 감소시켰다. 노 조건은 비교 실시예 1과 유사하게 CAL 및 CGL의 코팅된 노 롤 상에서 발견되는 픽업을 가속화하고 시뮬레이션하도록 설계되었다. 알루미늄 층은 유해한 혼합 산화물 형성에 대한 배리어로서 작용하지 않았다. 원소 점 지도는 Fe/FeO 및 Mn/MnO가 A1203 스케일과 반응하여 혼합 산화물을 형성하는 것을 나타내었다.

[0053] 결과는 롤 표면을 따른 A1203 형성이 보호 층으로서 작용할 것으로 예상되었지만, 알루미늄이 CAL 및 CGL에서 픽업을 유도할 수 있는 혼합 산화물 형성을 억제하는 배리어를 형성하지 않았음을 시사하였다.

[0054] **실시예 1**

[0055] 본 발명에 따른 개질된 MCrAlY 체제(본원에서 실시예 1로 표기됨)를 채택하여 미국 특허 제5,741,556호에 기재된 방법을 사용하여 열 스프레이 코팅을 생성하였다. 개질된 MCrAlY는 Co 57 중량%, Cr 20 중량%, Al 7.5 중량%, Nb 10 중량%, Ni 5 중량% 및 Y 0.5 중량%의 조성을 가졌다. 개질된 MCrAlY는 세라믹과 전혀 블렌딩하지 않았다. 따라서, 생성된 코팅 조성물은 퇴적 공정 동안 일부 내부 산화물의 형성으로 인한 1 내지 2 중량% 산소의 첨가를 제외하고는 개질된 MCrAlY와 동일한 조성을 가졌다. 노 조건은 비교 실시예 1과 유사하게 CAL 및 CGL의 코팅된 노 롤 상에서 발견되는 픽업을 가속화하고 시뮬레이션하도록 설계되었다.

[0056] A1203 스케일이 실시예 1의 코팅의 표면 상에 형성되었다. 원소 점 지도는 Mn/MnO와 알루미늄 스케일의 반응이 없음을 나타내었지만, 일부 Fe/FeO가 알루미늄 스케일 층 근처에서 발견되었다. 알루미늄 층은 실시예 1의 코팅이 승온 시 내산화성 및 내부식성을 제공할 수 있다는 점을 나타낸다. 실시예 1의 개질된 MCrAlY 체제는 승온 시 산화 및 부식 보호를 위해 사용되고, 일부 복합 산화물 형성에 대한 내성을 제공할 수 있었다.

[0057] **실시예 2**

[0058] 개질된 MCrAlY 체제를 채택하여 미국 특허 제5,741,556호에 기재된 방법을 사용하여 코팅을 생성하였다. 개질된 MCrAlY는 Co 57 중량%, Cr 20 중량%, Al 7.5 중량%, Nb 10 중량%, Ni 5 중량% 및 Y 0.5 중량%의 조성을 가졌다. 개질된 MCrAlY를 20 중량% A1203 세라믹과 블렌딩하여 80 중량% MCrAlY 및 20 중량% A1203(60 부피% MCrAlY 및 40 부피% A1203에 상응함)의 복합 혼합물을 생성하였다. 코팅을 오스테나이트계 스테인레스강 기관 상에 적용하였다. 생성된 코팅 조성물은 Co 46 중량%, Cr 16 중량%, Al 17 중량%, Nb 8 중량%, Ni 4 중량%, O 9 중량% 및 Y 1 중량% 미만이었다. 노 조건은 비교 실시예 1과 유사하게 CAL 및 CGL의 코팅된 노 롤 상에서 발견되는 픽업을 가속화하고 시뮬레이션하도록 설계되었다.

[0059] 알루미늄 스케일이 코팅 표면 상에 형성되었고, 이는 개질된 MCrAlY 코팅 매트릭스 내에 분산된 20 중량% 알루미늄 세라믹에도 불구하고 개질된 코팅 내에서의 알루미늄이 코팅 표면으로 확산되어 알루미늄 스케일을 형성할 수 있었다는 점을 나타내었다. 알루미늄이 고도로 담지된 개질된 MCrAlY 조성물은 에너지 분산 분광분석법(EDS)을 사용한 주사 전자 현미경검사(SEM)에 의해 분석시 알루미늄 스케일을 형성하고, 유해한 혼합 산화물

(즉, AHSS 가공시 픽업과 연관된 것)의 형성을 억제할 수 있었다.

[0060] **실시예 3**

[0061] 개질된 MCrAlY 제제를 채택하여 미국 특허 제5,741,556호에 기재된 방법을 사용하여 코팅을 생성하였다. 개질된 MCrAlY는 Co 57 중량%, Cr 20 중량%, Al 7.5 중량%, Nb 10 중량%, Ni 5 중량% 및 Y 0.5 중량%의 조성을 가졌다. 개질된 MCrAlY는 30 중량% Al2O3 세라믹과 블렌딩하여 70 중량% MCrAlY 및 30 중량% Al2O3(50 부피% MCrAlY 및 50 부피% Al2O3에 상용함)의 복합 혼합물을 생성하였다. 코팅을 오스테나이트계 스테인레스강 기판 상에 적용하였다. 생성된 코팅 조성물은 Co 40 중량%, Cr 14 중량%, Al 21 중량%, Nb 7 중량%, Ni 3.5 중량%, O 14 중량% 및 Y 1 중량% 미만이었다. 노 조건은 비교 실시예 1과 유사하게 CAL 및 CGL의 코팅된 노 롤 상에서 발견되는 픽업을 가속화하고 시뮬레이션하도록 설계되었다.

[0062] 알루미늄 스케일이 코팅 표면 상에 형성되었고, 이는 개질된 MCrAlY 코팅 매트릭스 내에 분산된 30 중량% 알루미늄 세라믹에도 불구하고 개질된 코팅 내에서부터의 알루미늄이 코팅 표면으로 확산되어 알루미늄 스케일을 형성할 수 있었다는 점을 나타내었다. 알루미늄이 고도로 담지된 개질된 MCrAlY 조성물은 SEM/EDS에 의해 분석시 알루미늄 스케일을 형성하고, 유해한 혼합 산화물(즉, AHSS 수행시 픽업과 연관된 것)의 형성을 억제할 수 있었다.

[0063] 본 발명의 특정 실시양태인 것으로 간주되는 것을 나타내고 기재하였지만, 물론 형태 또는 상세한 설명에서 다양한 변형 및 변경이 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않으면서도 용이하게 이루어질 수 있다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명은 본원에 나타내고 기술된 바로 그 형태 및 상세한 설명으로 제한되지 않으며, 본원에 개시된 본 발명의 전체 및 이후 청구되는 특허청구범위보다 좁은 범위로 제한되지 않도록 의도되었다.