

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | | |
|--|---|--|--------------------------------|
| (51) . Int. Cl. ⁷ C23C 16/12 | (45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자 | 2005년08월24일 10-0509722 2005년08월16일 | |
| (21) 출원번호 (22) 출원일자 | 10-2000-0028556 2000년05월26일 | (65) 공개번호 (43) 공개일자 | 10-2000-0077446 2000년12월26일 |
| (30) 우선권주장 | 09/318,644 | 1999년05월26일 | 미국(US) |
| (73) 특허권자 | 제너럴 일렉트릭 캄파니 미합중국 뉴욕, 쇼넥테디, 원 리버 로우드 | | |
| (72) 발명자 | 다스리웬드라나쓰 미국오하이오주45069웨스트체스터노쓰레가르코트8168 찰스패트리샤앤 미국오하이오주45011해밀턴베네트드라이브4257 헤이든레이몬드윌리암 미국오하이오주45104페어필드레이크미드드라이브5644 | | |
| (74) 대리인 | 김창세 | | |

심사관 : 강경택

(54) 니켈계 및 코발트계 초합금을 동시에 알루미늄 처리하는 방법

요약

본 발명은 동일한 알루미늄 공여체 및 활성화제를 이용하여 단일 처리실에서 니켈계 및 코발트계 초합금을 동시에 증기상 알루미늄 처리하여 거의 균등한 두께의 확산 알루미나이드 피복물을 수득하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 약 50내지 약 60 중량%의 알루미늄을 함유하는 알루미늄 공여체 및 피복 처리실 용적 1ℓ당 1g 이상의 양으로 존재하는 불화 알루미늄 활성화제를 사용하는 것을 포함한다. 니켈계 및 코발트계 초합금을 불활성 분위기 또는 환원 분위기하의 약 1900내지 약 1950 °F에서 4.5내지 5.5시간동안 동시에 증기상 알루미늄 처리한다. 상기 물질 및 공정 변수들을 사용하여 초합금위에 두께가 서로 약 30% 이상 상이하지 않게 확산 알루미나이드 피복물을 전개시킨다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 확산 알루미나이드 환경 피복물을 형성하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 단일 처리실에서 동일한 알루미늄 공여체 및 활성화제를 이용하여 니켈계 및 코발트계 초합금을 동시에 알루미늄 처리하여 거의 균등한 두께의 확산 알루미나이드 피복물을 수득하는 방법에 관한 것이다.

가스 터빈 엔진의 효율을 높이기 위해서는 엔진의 보다 높은 온도에서의 조업이 지속적으로 요구되어 왔다. 그러나, 작업 온도의 상승에 따라 엔진 부품의 고온 내구성도 증진되어야 하는 것이 필수적이다. 니켈계 및 코발트계 초합금의 개발, 및 산화, 고온부식 등으로부터 초합금을 보호할 수 있는 내산화성 환경의 피복물의 사용을 통해 고온 적성에 대한 상당한 진전을 이루었다.

확산 알루미나이드 피복물의 환경 피복물로서의 광범위한 용도가 밝혀졌다. 확산 알루미나이드는 일반적으로 부품의 표면과 알루미늄 함유 가스 조성물을 반응시킴을 수반하는 상자 침탄법(pack cementation) 또는 증기(가스)상 증착법과 같은 확산 공정에 의해 형성되는 단일 층의 내산화성 피복물이다. 상자 침탄 공정의 예는 본 발명의 양수인에게 양도된 미국 특허 제 3,415,672호 및 제3,540,878호에 개시되어 있으며, 이는 본원에 참고로 기술되어 있다. 상자 침탄 공정에서, 알루미늄 함유 가스 조성물은 알루미늄 함유 공여체 물질, 암모늄 또는 알칼리 금속 할로겐화물과 같은 담체(활성화제) 및 소결된 알루미나와 같은 불활성 충전제의 분말 혼합물을 가열함으로써 제조된다. 불활성 충전제는 균일한 두께의 확산 알루미나이드 피복물을 생성할 수 있도록 분말이 소결되는 것을 방지하고 부품 주위에서의 휘발성 할로겐화 화합물의 균일한 분포를 증진시키는데 필요하다. 활성화제는 전형적으로 불화암모늄(NF_4F), 불화나트륨(NaF), 불화칼륨(KF), 염화암모늄(NH_4Cl) 또는 불화알루미늄(AlF_3)과 같은 불화물 또는 염화물 분말이다. 상자 침탄 공정은 니켈계 및 코발트계 초합금을 알루미늄 처리하는 데 있어서 동일한 공여체 물질을 사용할 수 있는 반면에, 코발트계 기재에 비해서 니켈계 기재에서는 보다 저용량의 공여체가 사용되어야 한다.

분말 혼합물의 성분을 혼합한 다음 팩킹(packing)하여 처리할 부품들 주위로 압착한다. 그 후 부품과 분말 혼합물을 전형적으로 약 1200 내지 2200 °F(약 650내지 1200 °C)로 가열하고, 이 온도 범위에서, 활성화제가 증기화된 다음 공여체 물질들과 반응하여 휘발성 할로겐화 알루미늄을 형성하고, 이후 부품 표면과 반응하여 확산 알루미나이드 피복물을 형성한다. 상기 온도는 알루미나이드 피복물에 대해 필요한 두께를 형성하기에 충분한 기간 동안 유지된다.

증기상 증착공정을 위한 알루미늄 함유 공여체 물질은 알루미늄 합금이나 할로겐화 알루미늄일 수 있다. 공여체가 할로겐화 알루미늄인 경우 개별적인 활성화제는 필요치 않다. 공여체 물질은 알루미늄의 피처리 표면과 접촉되지 않게 위치한다. 상자 침탄법과 같이, 증기상 알루미늄 처리(VPA)는 확산 알루미나이드 피복물을 형성하기 위해 할로겐화 알루미늄이 부품 표면에서 반응하는 온도에서 수행된다.

확산 알루미나이드 피복물이 기재상에 전개되는 속도는 부분적으로는 사용된 기재, 공여체 물질 및 활성화제에 따라 좌우된다. 동일한 공여체와 활성화제가 사용되는 경우, 니켈계 기재는 코발트계 기재보다 빠른 속도로 확산 알루미나이드 피복을 전개시키는 것으로 관찰되었다. 필적할 만한 피복속도를 성취하기 위해서는 코발트계 합금은 피복 처리실에서 높은 알루미늄 활성을 필요로 하는 데, 그 이유는 상이한 공여체 물질 및/또는 활성화제가 사용될 필요가 있기 때문이다. 예를 들면, 소량의 알루미늄을 갖는 공여체(전형적으로 약 30 중량%의 알루미늄을 함유하는 크롬-알루미늄 합금)가 니켈계 초합금을 피복시키는 데 사용되는 반면에, 다량의 알루미늄(예를 들면, 45 중량%)을 갖는 공여체는 코발트계 초합금에 사용되어 진다. 결과적으로, 니켈 및 코발트계 초합금의 조합으로 형성된 부품은 전형적으로 단일 공정으로 알루미늄 처리되지 않고, 상당량의 부가적인 공정시간과 비용이 발생되는 개별적인 알루미늄 처리 단계를 수행하는 것이 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 일반적으로 동일한 알루미늄 공여체와 활성화제를 사용하여 단일 처리실내에서 니켈계 및 코발트계 초합금을 동시에 증기상 알루미늄 처리하여 거의 균등한 두께의 확산 알루미나이드 피복물을 수득하는 방법을 제공한다. 본 발명에 따라서, 좁은 범위의 공정상의 변수로 조합된 공여체 물질과 활성화제가 본 발명의 이점을 얻기 위해 필요하다. 좀더 구체적으로는, 본 발명의 공정은 알루미늄 함유 공여체 및 할로겐화 알루미늄 활성화제를 함유하는 처리실안에 하나 이상의 니켈계 및 코발트계 기재를 위치시킴을 수반한다. 알루미늄 공여체는 약 50 내지 60 중량%의 알루미늄을 함유하여야 하는 반면에, 할로겐화 알루미늄 활성화제는 처리실 용적 1ℓ당 1g 이상의 양으로 처리실안에 존재하는 불화 알루미늄이어야 한다. 이어서, 니켈계 및 코발트계 기재는 불활성 또는 환원 분위기하에 약 1900 °F 내지 1950 °F(약 1038 °C 내지 약 1066 °C)에서 4.5 내지 5.5 시간동안 증기상 알루미늄 처리된다.

본 발명에 따라서, 이들 물질들과 공정상의 변수들은 기재상의 피복 두께가 서로 크게 다르지 않도록, 바람직하게는 약 30%를 넘지 않도록, 니켈계 및 코발트계 기재상에 확산 알루미나이드 피복물을 동시에 전개할 수 있다. 결과적으로, 니켈계 초합금의 에어포일(airfoil) 및 코발트계 초합금의 내부와 외부 밴드를 갖는 고압 터빈 노즐과 같은 가스 터빈 엔진 부품은 가스 터빈 엔진의 유해 환경으로부터 부품을 보호하기에 충분한 두께를 갖는 일정한 확산 알루미나이드 피복물을 갖기 위해서 단일처리 사이클 공정으로 알루미늄 처리될 수 있다.

본 발명의 다른 목적과 유리한 점은 하기의 상세한 설명란으로부터 잘 이해될 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 일반적으로 비교적 고온으로 특징되어지는 환경내에서 작동되어 강한 산화 및 고열에 의한 부식을 받기 쉬운 부품에 대한 확산 알루미나이드 환경 피복물에 관한 것이다. 가스 터빈 엔진 부품, 특히 니켈계 초합금의 에어포일이 코발트계 초합금의 내부 및 외부 밴드에 용접된 고압 터빈 노즐에 적합하지만, 본 발명은 일반적으로는 니켈계 및 코발트계 합금을 동시에 알루미늄 처리시키기에 필요한 어떠한 상황에서도 적용가능하다.

본 발명은 증기상 알루미늄 처리 공정에 관한 것으로, 그의 공정 물질과 변수는 거의 균등한 두께의 확산 알루미나이드 피복물을 니켈계 및 코발트계 합금상에 동시에 전개하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명은 단일 처리 사이클 공정으로 니켈계 및 코발트계 초합금을 증기상으로 알루미늄 처리하는데 있어서 발생되는 주요 장애를 극복한다. 본 발명의 성공에 필요한 것으로 밝혀진 특정 공정 변수들로는 약 50 내지 약 60 중량%의 알루미늄을 함유하는 알루미늄 함유 공여체, 활성화제로서 처리실 용적(ft^3)당 30g(약 1g/l) 이상의 양의 불화 알루미늄, 및 약 1900 °F 내지 약 1950 °F(약 1038 °C 내지 약 1066 °C)의 처리온도 및 약 4.5 내지 5.5 시간의 처리시간을 들 수 있다. 본 발명에 따라, 상기 변수들 중 어느 하나라도 상기 범위에서 벗어나면 두께가 상당히 다른 확산 알루미나이드 피복물이 전개될 수 있다.

본 발명에 의해 필요한 알루미늄 함량을 갖는 다양한 알루미늄 함유 공여체 물질들이 예견되는 정도로 사용될 수 있지만, 바람직한 알루미늄 공여체 물질은 코발트-알루미늄 합금, 특히 Co_2Al_5 (약 53중량%의 알루미늄 함량)이다. 니켈계 기재를 알루미늄 처리하기 위한 코발트-알루미늄 합금의 사용은 니켈계 기재에 대한 크롬-알루미늄 합금을 사용한 선행기술과 반대이다. 그럼에도 불구하고, 코발트-알루미늄 합금이 본 발명에 따른 니켈계 및 코발트계 기재를 동시에 피복시키기 위해 바람직하다.

불화 알루미늄이 과거에는 상자 침탄법 및 증기상 증착에 의한 니켈계 및 코발트계 기재를 알루미늄 처리하기 위한 활성화제로서 사용되어 왔다. 본 발명에 따라, 불화 알루미늄이 니켈계 및 코발트계 기재 둘다에서 거의 균등한 피복 속도를 성취하기 위해서는 처리실 용적(ft^3)당 30g(약 1g/l) 이상의 양으로 존재되어 있어야 한다. 본 발명에 따른 불화 알루미늄 활성화제의 바람직한 양은 처리실 용적(ft^3)당 30 내지 60 g(약 1내지 2g/l) 범위의 양이다.

알루미늄 처리 공정의 활성은 활성화제의 농도와 공여체 합금 안에 존재하는 알루미늄의 양에 직접적으로 비례하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 피복공정 기간이 일정하다면, 알루미늄의 활성은 주어진 기재상에 형성되는 피복물 두께를 결정한다. 과거에는, 코발트계 기재에 필적할만한 속도에서 니켈계 기재를 피복시키는 데에는 좀더 적은 알루미늄 활성이 요구되었다. 이러한 관습이 상이한 형태 또는 양의 공여체 물질 및/또는 활성화제가 단일 피복 사이클에서 코발트계 및 니켈계 기재에 대한 동등한 두께의 확산 알루미나이드 피복물을 생성하는데 요구됨에도 불구하고, 본 발명은 공여체의 알루미늄 함량이 충분히 높고, 활성화제가 불화 알루미늄이며 공정 온도가 좁은 범위 내에서 유지되는 경우, 코발트계 및 니켈계 기재를 동시에 피복시키는 데 동일한 공여체 물질 및 활성화제가 사용될 수 있다는 예기치 못한 발견에 기초한 것이다.

본 발명의 연구기간 동안, 니켈계 초합금 에어포일이 코발트계 내부 및 외부 밴드간에 서로 결합된 고압 터빈 노즐은 코발트계 및 니켈계 기재(각각 선행기술 "A" 및 "B")에 대한 통상적인 증기상 알루미늄 처리(VPA) 공정 범위 내의 변수를 사용하고 또한 본 발명의 공정 변수{"본 발명(Invention)"}를 사용하여 증기상 알루미늄 처리되었다. 다른 니켈계 및 코발트계 내화성 합금들이 유사한 결과를 나타냄에도 불구하고 내부 및 외부 밴드는 X-40 코발트계 합금으로 형성되는 반면에 에어포일은 르네(Rene) 142 니켈-계 합금으로 형성된다. 사용된 증기상 증착 변수는 하기 표 1에 약술한다.

표 1.

| 변수 | 선행기술 | | 본 발명 |
|------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|
| | A | B | |
| 온도 | 1080-1100 °C | 1080-1100 °C | 1040 °C |
| 기간 | 6.0 시간 | 6.0 시간 | 5.0 시간 |
| 공여체 | Co ₂ Al ₅ | CrAl | Co ₂ Al ₅ |
| 활성화제 | AlF ₃ | AlF ₃ | AlF ₃ |
| 농도* | 0.8-2.0 g/l | 0.3-0.6 g/l | 1.2 g/l |

*피복 처리실 용적 1ℓ 당 활성화제의 g 농도

상기로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 변수들은 본 발명에서 결정적인 변수들이다.

개개의 공정은 필수적으로 어떠한 불활성 또는 환원 분위기하에서도 가능하지만, 수소 및 아르곤 분위기로 이루어진 동일한 시판중인 장치 내에서 수행된다.

발명의 효과

본 발명의 상기 변수들에 의해, 약 70 μm의 두께의 니켈계 초합금 표면에 확산 알루미나이드 피복물 및 약 55 μm의 두께의 코발트계 초합금 표면에 확산 알루미나이드 피복물이 제조되었다. 비교용으로, 선행기술의 변수 범위 "A"(통상적으로 사용되는 코발트계 초합금)를 이용하여 생산된 확산 알루미나이드 피복물은 니켈계 초합금 표면 두께가 약 115 μm이고 코발트계 초합금 표면 두께는 약 60 μm이다. 선행기술의 변수 범위 "B"(통상적으로 사용되는 니켈계 초합금)를 이용하여 생산된 피복물은 니켈계 초합금 표면 두께가 약 60 μm이고 코발트계 초합금 표면 두께는 약 25 μm이다. 요약하면, 선행기술의 공정 변수가 약 100%의 상이성을 나타내는 데 비하여, 본 발명의 공정 변수들은 확산 알루미나이드 피복물의 두께가 겨우 약 30% 미만의 상이성을 갖는다.

상기 결과는 거의 동일한 두께의 확산 알루미나이드 피복물이 본 발명의 VPA공정을 이용하여 니켈계 및 코발트계 기재 상에서 제조될 수 있다는 것을 입증한다. 이러한 능력은 종래의 공정 물질과 변수를 사용한 VPA공정을 사용하여서는 가능하지 않다. 상기 내용은 임의의 단일 변수를 변화시키는 효과가 기타 변수에 좌우되며, 그 결과, 주어진 변수들의 세트로 얻을 수 있는 증착속도는 일반적으로 예측될 수 없음을 입증한다. 결과적으로, 니켈계 및 코발트계 기재를 동시에 피복시키기 위한 적절한 값을 갖는 본 발명의 발견은 선행기술로부터 예측될 수 없다.

본 발명이 바람직한 태양으로 개시되어 있지만, 당업계의 숙련자에 의해서는 다른 형태들도 명백하다. 따라서, 본 발명의 범위는 후술되는 청구항만으로 제한된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

니켈계 기재 및 코발트계 기재를 처리실내에 위치시키는 단계; 및

약 50 내지 약 60 중량%의 알루미늄을 함유하는 알루미늄 공여체 및 처리실 용적 1ℓ당 1g 이상의 양으로 처리실 내부에 존재하는 불화 알루미늄인 할로겐화 알루미늄 활성화제를 사용하여, 불활성 또는 환원 분위기 하에 약 1900 °F 내지 약 1950 °F의 온도에서 4.5 내지 5.5 시간 동안 증기상 증착공정에 상기 니켈계 및 코발트계 기재를 적용시켜 상기 기재위에 확산 알루미나이드 피복물을 전개시키는 단계를 포함하며, 이때

상기 니켈계 및 코발트계 기재위에 전개되는 확산 알루미나이드 피복물의 두께가 30% 이하의 상이성을 갖는, 니켈계 및 코발트계 기재의 표면에 확산 알루미나이드 피복물을 동시에 형성하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서,

알루미늄 함유 공여체가 Co_2Al_5 를 포함하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서,

알루미늄 함유 공여체가 Co_2Al_5 로 구성되는 방법

청구항 4.

제1항에 있어서,

니켈계 및 코발트계 기재가 가스 터빈 엔진 부품 요소인 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서,

가스 터빈 엔진 부품이 니켈계 초합금 에어포일 및 코발트계 초합금 내부 및 외부 밴드를 갖는 고압 터빈 노즐인 방법.

청구항 6.

삭제

청구항 7.

50 내지 60 중량%의 알루미늄 및 나머지 량의 코발트로 필수적으로 이루어진 알루미늄 함유 공여체 및 처리실 용적 1ℓ당 1 내지 2g의 양으로 처리실 내부에 존재하는 불화 알루미늄 분말을 포함하는 처리실내에 가스 터빈 엔진 부품을 위치시키는 단계; 및

불활성 또는 환원 분위기하의 약 1900 °F 내지 약 1950 °F의 온도에서 4.5 내지 5.5 시간 동안 니켈계 및 코발트계 초합금 기재에 증기상 증착 공정을 적용시켜 니켈계 및 코발트계 초합금 기재위에 30% 이하의 두께 상이성을 갖는 확산 알루미나이드 피복물을 전개하는 단계를 포함하는, 니켈계 및 코발트계 초합금 기재를 갖는 가스 터빈 엔진 부품위에 확산 알루미나이드 피복물을 동시에 형성하는 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서,

알루미늄 함유 공여체가 Co_2Al_5 를 포함하는 방법.

청구항 9.

제7항에 있어서,

알루미늄 함유 공여체가 Co_2Al_5 로 구성되는 방법.

청구항 10.

제7항에 있어서,

가스 터빈 엔진 부품이 니켈계 초합금 에어포일 및 코발트계 초합금 내부 및 외부 밴드를 갖는 고압 터빈 노즐인 방법.