



- (51) 국제특허분류:
B32B 5/14 (2006.01) B32B 15/04 (2006.01)
B32B 18/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/008478
- (22) 국제출원일: 2015년 8월 13일 (13.08.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0107349 2015년 7월 29일 (29.07.2015) KR
- (71) 출원인: 창원대학교 산학협력단 (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY CO-OPERATION CORPS) [KR/KR]; 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 정연길 (JUNG, Yeon Gil); 51167 경상남도 창원시 의창구 태복산로 27번길 28, 102호, Gyeongsangnam-do (KR). 이재현 (LEE, Je Hyun); 05268 서울시 강동구 고덕로 62길 76, 5동 303호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 박지호 (PARK, Ji Ho); 06142 서울시 강남구 테헤란로 37길 7, 3층, Seoul (KR).

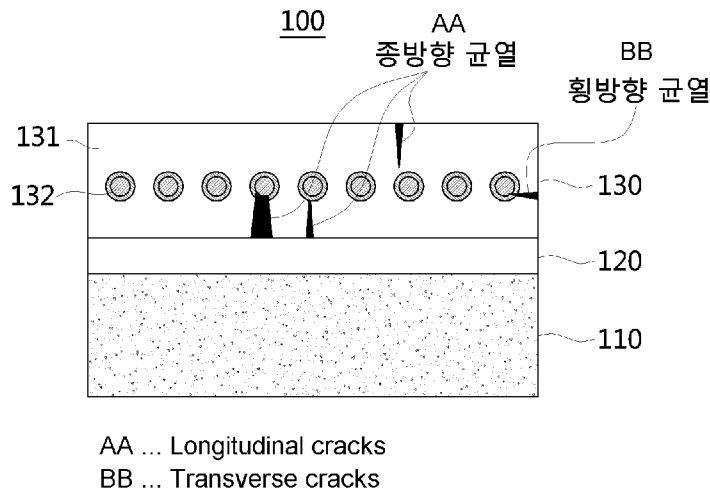
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: THERMAL BARRIER COATING SYSTEM HAVING SELF-HEALING ABILITY

(54) 발명의 명칭: 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템



(57) Abstract: The present invention relates to a thermal barrier coating system having a self-healing ability, which has a high-fluidity material with a low melting point or a low viscosity included in a thermal barrier coating layer such that, even when a crack is generated by a difference in thermal expansion ratio between layers, the same can block propagation thereof or penetrate into the crack and prevent the thermal barrier coating layer from peeling off. Accordingly, the present invention is advantageous in that the increased stability at the interface between a bonding layer and the thermal barrier coating layer can consequently improve thermal stability and durability of the thermal barrier coating layer, thereby enabling a stable use for a long period of time in a high-temperature environment, and preventing the thermal barrier coating layer from peeling and fracturing throughout the maintenance time limit. Furthermore, the thermal barrier coating system according to the present invention, when applied to a gas turbine high-temperature element component, for example, can accomplish high output and high efficiency in a high-temperature environment and can prolong the service life.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



본 발명은 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템에 관한 것으로서 열차폐 코팅층에 저융점 또는 저점도의 고유동성 물질을 포함시켜 층간 열팽창률 차이에 의해 균열이 발생하더라도 이의 진행을 차단하거나 균열에 침투하여 열차폐 코팅층이 박리되는 것을 방지할 수 있다. 이에, 접합층과 열차폐 코팅층 계면에서의 안정성을 높여주어 결과적으로 열차폐 코팅층의 열적 안정성과 내구성을 향상시킬 수 있어 고온의 환경에 안정적으로 장기간 이용할 수 있고, 보수 유지 기간까지 열차폐 코팅층을 박리 및 파괴를 방지할 수 있는 이점이 있다. 나아가, 본 발명에 따른 열차폐 코팅 시스템을 가스터빈 고온요소 부품 등에 적용하여 고온의 환경에서 고출력 및 고효율을 달성할 수 있고 수명을 연장할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템

기술분야

- [1] 본 발명은 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템에 관한 것이다.
[2]

배경기술

- [3] 디젤, 보일러, 가스터빈 및 제트 엔진 등의 원동기관에서는, 열효율의 향상을 목적으로 활발한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 열효율의 향상은 동시에 구성 부재에 대한 가혹한 열부하의 증대를 강요하는 결과가 된다. 따라서, 이들 원동기관의 고온부에 사용되는 금속재료는 사용 환경아래에서 높은 기계적 강도를 가짐과 동시에, 내고온 산화성 및 내고온 부식성이 우수한 것이 요구다.
- [4] 이러한 소재로는 Cr, Ni, Mo, Co, W, Ta, Al 및 Ti 등의 비철금속 원소를 주성분으로 하는, 이른바 초합금으로 불리는 내열합금류가 다수 개발되어 왔다. 그러나, 이들의 초합금류는 고온 강도가 최우선되기 때문에, 강도의 향상에 도움이 되지 않은 금속 원소의 첨가는 필연적으로 그 비율이 낮게 억제되는 경향이 있다. 이러한 강도의 향상에 도움이 되지 않은 금속 원소의 대표는 Cr, Al, Si 등이지만, 한쪽으로 이들의 원소는 내산화성, 내고온 부식성에는 우수한 것으로부터, 상기와 같은 고온 강도를 우선했던 초합금은 내산화성이나 내고온 부식성에는 부족한 것이 일반적이다.
- [5] 이를 감안하여 고온 환경하에서 사용하는 초합금 부재에 대해 미리 Cr나 Al, Si 등의 금속 혹은 합금을 용사법이나 확산 침투법 등에 의해서 피복하여 초합금의 화학적 손상에 대한 저항력의 저하를 보상하고 있다.
- [6] 최근 내산화성, 내열성을 가지는 산화물이나 MCrAlX 합금류 재료가 개발되어 용사법으로 용이하게 피막화하는 기술이 보급되었다. 한편, 고온 화염 노출 부재에 시공하는 열차폐 피막(Thermal Barrier Coating)가 있다. 이 피막은 언더코트로서 MCrAlX 합금의 피막을 형성해, 탑코팅으로서 내열성이 우수함과 동시에 열전도율의 작은 ZrO₂계 세라믹스의 피막을 중첩 피복해서 이루어지는 것이다.
- [7] 이러한 MCrAlX 합금 피막과 ZrO₂계 세라믹스 피막의 조합과 관련된 상기 열차폐 피막은 가스터빈의 고온 화염 노출 부재 뿐만 아니라, 원심 주조용 몰드나 용융 판유리의 이송용 롤의 내열성 피막 등 내열성 피막으로 이용되고 있다. 그러나, 고온화된 가스터빈의 운전 환경 아래에서 주로 양 피막의 경계에서 탑코팅 만이 박리하여 열차폐 작용이 상실되는 문제가 있었다.
- [8] 한편, 발전용 가스터빈의 고출력화 및 고효율화를 이루기 위하여 지속적으로 증가되고 있는 가스터빈의 터빈 입구온도의 상승은 연소실 내부의 연소온도의 상승으로 이어지고 있다. 국내외 가스터빈 업체의 작동 온도는 계속 상승되어

현재 1300°C급 이상의 설비가 운전되고 있으며, 외국에서는 1700°C급의 가스터빈이 연구 개발 단계에 있다. 따라서 이에 부응하는 신소재와 코팅 기술의 연구, 핵심 부품을 제작 및 개발하고 설계하는 연구가 필요한 실정이다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명의 목적은 고온의 환경에서 사용되는 열차폐 피막에 있어서, 열차폐 코팅이 조기에 파괴되거나 국부적으로 박리해 열차단 기능이 상실되는 문제를 해결하기 위해 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템을 제공하는 데 있다.

[11] 본 발명의 다른 목적은 열차폐 코팅층과 접합층 사이의 계면 안정성을 향상시킴으로써 고출력 발전용 가스터빈 등과 같은 고온의 환경에서도 열적 안정성 및 내구성이 우수한 열차폐 코팅 부재를 제공하는 데 있다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 본 발명의 일 측면은 금속재질의 모재층; 열차폐 코팅층(Thermal Barrier Coating); 및 상기 모재층과 열차폐 코팅층을 서로 결합하는 접합층;을 포함하고, 상기 열차폐 코팅층은 열차폐성 세라믹 제1물질을 주재료로 포함하며, 국부적 응력이 가해지면 물리 화학적 특성이 유동성 물질로 변형되어 유출되는 제2물질을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템에 관한 것이다.

[14]

[15] 일 예에서, 상기 제1물질은 La_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 , CaO , CeO_2 , MgO 및 SiO_2 로부터 선택되는 적어도 1종의 산화물을 5~20wt%포함하는 ZrO_2 계 세라믹스일 수 있다.

[16] 일 예에서, 상기 제2물질은 SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-NaO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaO}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaO}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaO}$, Ni , Gd , La , Cr , 및 Al 로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 산화물 혹은 산화물과 금속의 복합체일 수 있다.

[17] 일 예에서, 상기 제2 물질은 국부적으로 열적 또는 기계적 응력이 집중되어 열차폐 코팅층에 균열이 발생하면 용융화되거나 유동화되어 균열을 메우거나 균열의 진행을 저지하는 것일 수 있다.

[18] 일 예에서, 상기 제2물질은 균열이 진행되는 부위로서 열차폐 코팅층의 최내각 표면(세라믹 피막과 MCrAlX 합금 계면)에서 100 μm 이내 지점에 분포하는 것일 수 있다.

[19] 일 예에서, 상기 제2물질은 제1물질에 비해 저융점의 물질이거나 제1물질에 비해 저점도의 고유동성 물질일 수 있다.

[20] 일 예에서, 상기 제2물질은 열적 또는 기계적 응력에 의해 파괴될 수 있는 내열성 캡슐에 담지된 것일 수 있다.

[21] 일 예에서, 상기 접합층의 두께는 150 μm 내지 300 μm 이고, 조성식 MCrAlY (M

= Co, Ni 또는 이들의 합금)의 금속 분말을 용사코팅하여 형성된 것일 수 있다.

[22] 일 예에서, 상기 접합층과 탑층 사이에 버퍼층이 더욱 형성될 수 있고, 상기 버퍼층은 높은 인성을 나타내거나 저융점의 제3물질을 포함할 수 있다.

[23] 일 예에서, 상기 버퍼층의 두께는 50 μm 내지 100 μm 일 수 있다.

[24]

발명의 효과

[25] 본 발명은 열차폐 코팅층에 자가치유능을 발휘할 수 있도록 저융점 또는 저점도의 고유동성 물질을 포함시켜 층간 열팽창률 차이에 의해 균열이 발생하더라도 이의 진행을 차단하거나 균열에 침투하여 열차폐 코팅층이 박리되는 것을 방지할 수 있다. 이에, 접합층과 열차폐 코팅층 계면에서의 안정성을 높여주어 결과적으로 열차폐 코팅층의 열적 안정성과 내구성을 향상시킬 수 있어 고온의 환경에 안정적으로 장기간 이용할 수 있는 이점이 있다. 나아가, 본 발명에 따른 열차폐 코팅 시스템을 가스터빈 고온요소 부품 등에 적용하여 고온의 환경에서 고출력 및 고효율을 달성할 수 있고 수명을 연장할 수 있다. 또한 가스터빈 고온요소 부품은 일정시간 사용 후, 보수 유지를 하게되며 보수 유지 기한이 도래하기 전 발생될 수 있는 대형사고를 미연에 방지할 수 있다.

[26]

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템의 개념도이다.

[28] 도 2는 본 발명의 또 다른 예에 따른 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템의 개념도이다.

[29]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[30] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다. 또한 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.

[31] 용어 "약"이라는 것은 참조 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이에 대해 30, 25, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1% 정도로 변하는 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이를 의미한다.

[32] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지 않는 것을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.

[33] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[34]

[35] 먼저 도 1을 참조하면, 본 발명의 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템(100)은 모재층(110)과 접합층(120)과 열차폐 코팅층(130)의 적층 구조로 이루어져 있다.

[36] 상기 모재(110)로는, 주로 Ni 합금이나, Co기 합금 등의 내열합금, 바람직하게는 초내열합금이 이용되지만 이에 한정되지 않으며, 다양한 내열금속 또는 내열금속 합금재질로 이루어질 수 있다.

[37]

[38] 상기 접합층(120)은 코팅의 잔류응력을 최소화하고, 열팽창을 조정하며, 내피로성 및 내충격성 등을 개선하기 위한 모재(100)와 열차폐 코팅층(130) 간의 접합층 역할을 한다. 이러한 접합층(120)의 소재로는 우수한 내산화성, 내열성을 가지는 산화물이나 합금류로서 예를 들어 조성식 $M\text{CrAlY}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$ 또는 이들의 합금)의 금속 분말을 이용할 수 있으며, 특히 이러한 소재는 용사 재료로서 용사법을 적용하여 용이하게 피막화할 수 있다는 장점이 있다. 접합층(120)은 $150\sim 300\ \mu\text{m}$ 의 두께로 형성되는 것이 바람직하며, $150\ \mu\text{m}$ 미만의 두께로 형성되는 경우 두께가 얇아 열전달이 용이해 모재층이 고온에 노출되어 특성을 저하시킬 수도 있으며, 상기 접합층이 $300\ \mu\text{m}$ 초과 두께로 형성되는 경우 지나치게 제조 비용이 높아질 수 있다.

[39]

[40] 상기 열차폐 코팅층(Thermal Barrier Coating, 130)은 외부로부터의 열전달을 차단하여 내열성 및 내산화성 등을 개선하기 위한 열차폐층의 역할을 한다. 열차폐성 세라믹 제1물질(131)이 주재료로 포함되고, 국부적 응력이 가해지면 물리 화학적 특성이 유동성 물질로 변형되어 유출되는 제2물질(132)을 더욱 포함한다.

[41]

[42] 상기 제1물질(131)은 이에 한정되는 것은 아니지만, La_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 , CaO , CeO_2 , MgO 및 SiO_2 로부터 선택되는 적어도 1종의 산화물을 $5\sim 20\text{wt}\%$ 포함하는 ZrO_2 계 세라믹스가 바람직하고, 특히 바람직하게는 $8\text{wt}\%$ Y_2O_3 를 포함하는 ZrO_2 계 세라믹스 (8YSZ)일 수 있다. 여기서, YSZ는 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)를 의미하며, 지르코니아(산화지르코늄)에 이트리아(산화이트륨)를 첨가하여 상온에서도 안정성을 유지하도록 제조된 세라믹 성분이다. 상기 ZrO_2 는 열전도성이 낮아 열차폐성이 우수한 화합물이고, 상기 Y_2O_3 는 온도 변화에 따른 상기 ZrO_2 의 조직변화를 억제하여 안정화시키는 화합물이다. 예를 들어 YSZ를 플라즈마 용사코팅하여 형성될 수 있다. 열차폐 코팅층(130)의 두께는 $50\ \mu\text{m}$ 내지 $2000\ \mu\text{m}$ 내외가 바람직하며, 특히 $100\ \mu\text{m}$ 내지 $600\ \mu\text{m}$ 가 바람직하다. 두께가 $100\ \mu\text{m}$ 미만인 경우에는 열차폐 온도가 10°C 이하인바 열차폐 코팅 효과가 미미하며, $600\ \mu\text{m}$

초과인 경우에는 열차폐 온도가 40°C 이상이나 과도한 원가 상승으로 부적합하기 때문이다.

[43]

[44] 열차폐 코팅층(130)은 기본적으로 화염으로부터의 열전달에 의한 모재의 고온화를 방지하는 역할을 하고 있다. 그러나, 이 열차폐 코팅층(130)은 급격한 온도 변화를 받으면, 하부의 접합층(120)과의 경계면으로부터 박리되어 그 기능을 상실하게 된다. 즉, 급격한 온도 변화를 받으면 금속소재의 접합층(120)과 세라믹스 소재의 열차폐 코팅층(130)이 보유하는 각각의 물질 고유의 열적 특성 (열팽창계수)의 차이가, 극단적인 형태로 양 코팅층 (피막층)의 경계면에 집중해 발생하고, 피막 경계면으로부터의 박리가 일어난다. 다공질인 열차폐 코팅층(130)은 다수의 횡방향의 균열(수평 방향 균열)이 발생하고, 더 한층 높은 레벨의 고온영역에 적용되면, 소결 수축 현상이 현저해지면서 수축 응력이 발생해, 열차폐 코팅층(130)의 종방향에 대해서도 다수의 분열이 발생 및 성장하여 박리 원인이 되고 있다.

[45]

[46] 그러나 본 발명에서는, 이러한 종방향 또는 횡방향 균열이 진행되는 경로에 제2물질(132)이 포함되어 있어서 균열에 의한 박리현상을 방지하는 자가치유능을 갖는다. 상기 제2물질(132)는 국부적으로 열적 또는 기계적 응력이 집중되어 열차폐 코팅층(130)에 균열이 발생하면 용융화되거나 유동화되어 균열을 메우거나 균열의 진행을 저지함으로써, 열차폐 코팅 시스템에 자가치유능을 제공한다.

[47]

구체적인 예에서, 상기 제2물질(132)은 제1물질(131)에 비해 저융점의 물질이거나 제1물질(131)에 비해 저점도의 고유동성 물질이 바람직하게 적용될 수 있다. 제2물질(132)에 열적/기계적 응력이 가해지면 물리적 또는 화학적 물성이 변화되어 유동성 있는 물질이 됨으로써 균열 부위를 메우거나 균열의 진행을 막을 수 있게 되는 것이다.

[48]

따라서, 제2물질(132)은 균열이 진행되는 부위에 포함되어야 하고, 특히 우수한 열차폐 성능을 담보하기 위해서는 열차폐 코팅층의 최내각 표면(세라믹 피막과 MCrAlX 합금 계면)에서 100 μm 이내 지점에 분포하는 것이 바람직하다.

[49]

[50] 일 예에서, 상기 제2물질(132)은 열적 또는 기계적 응력에 의해 파괴될 수 있는 내열성 캡슐에 담지된 형태일 수도 있다. 이 경우 내열성 캡슐이 균열의 자극에 의해 터지게 되면 내부에 담지된 유동성 제2 물질이 흘러나와 균열된 틈을 메우거나 균열의 진행을 막을 수 있다. 상기 제2물질(132)은 이에 한정되는 것은 아니지만, SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-NaO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaO}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaO}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaO}$, Ni, Gd, La, Cr, Al, 이들 중 2 이상의 혼합물, 합금, 및 고용체로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 산화물 혹은 산화물과 금속의 복합체인 것이 바람직하다.

[51]

[52] 도 2를 참조하면, 본 발명의 제 2 실시예에 따르면, 접합층(120)과 열차폐 코팅층(130) 사이에 계면안정성을 높일 수 있는 버퍼층(140)이 더욱 형성될 수 있다. 상기 버퍼층은 높은 인성을 나타내거나 저융점의 제3물질이 바람직하게 적용가능하다. 버퍼층(140)의 두께는 50 μm 내지 100 μm 이 바람직한데, 이러한 범위에서 계면 박리가 주로 일어나기 때문에 균열의 진행을 저지하는데 효과적이기 때문이다.

[53]

[54] 제조방법

[55] 본 발명에서 열차폐 코팅층(130) 및 접합층(120)은 용사코팅 기술을 이용하여 형성될 수 있다. 용사코팅은 선재 혹은 분말의 형태로 제조된 코팅재료를 용융시키는 열원에 따라 화염, 아크, 플라즈마 및 폭발 용사 등으로 분류되는데, 본 발명은 특히 용사건 내부의 양극과 음극 사이에 발생하는 고전압에 의해 플라즈마 형성가스(주로 아르곤이나 질소)를 열원으로 사용하며, 고온의 용점을 지닌 세라믹을 코팅시키기에 적합한 용사코팅 기술인 플라즈마 용사코팅 기술을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서, 먼저 모재(110) 표면을 샌드 블라스트법으로 활성화시킨 후 상기 모재(110) 표면에 플라즈마 용사코팅 기술을 이용하여 접합층(120)을 증착한다. 그 다음, 형성된 접합층(120)의 표면에 플라즈마 용사코팅 기술을 이용하여 열차폐 코팅층(130)을 증착한다. 이 때, 균열의 진행을 막고 완충기능 및 내산화성 보강을 위해 상기 열차폐 코팅층(130) 증착 전에 형성된 접합층(120)의 표면에 플라즈마 용사코팅 기술을 이용하여 버퍼층(140)을 증착할 수 있다.

[56]

[57] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[58]

[59] [실시예 1]

[60] 직경 25 mm, 두께 5 mm를 갖는 Ni계 초내열 합금을 코인 형태로 가공하여 모재층으로 사용하였으며 플라즈마 열처리를 위하여 블라스팅 공정을 실시하였다. 블라스팅 공정 후 유분, 먼지 등이 남아 있을 경우에는 접합층이 잘 형성되지 않아 박리가 일어나거나 계면에서의 미세구조가 나빠질 수 있으므로, 부드러운 솔이나 압축공기를 이용하여 모재층의 이물질 제거하여 전처리된 모재층을 얻었다. 상기 모재층에 접합층을 형성하기 위하여 Ni을 주원료로 하는 상용화 분말인 56~106 μm 크기의 AMDRY 962(Sulzer metco 사제) 및 TriplexPro-200 용사장비를 사용하였으며, 코팅 건과 모재층 간의 거리는 접합 코팅시 180 mm 를 유지하였으며 큰자 형태로 플라즈마 건을 이용 및 제어하여

APS (air plasma spray; 대기용사)법으로 코팅하였으며 형성되는 접합층의 두께는 약 200 μm 내외로 하였다. 접합층을 형성한 후 모재층을 대기 중에서 충분히 냉각한 후 상기의 용사장비를 이용하여 접합층의 표면을 플라즈마 열처리하였다. 플라즈마 처리는 상온에서 냉각된 후 접합층 표면과 건의 거리를 150mm 두고 건의 속도를 500 mm/s 로 하여 플라즈마 열처리를 수행하였다.

- [61] 이후, 열차폐용 탑 코팅층을 접합층의 표면에 형성하기 위하여, 제1물질로서 45~125 μm 입자 크기를 가지는 이트리아 안정화 지르코니아 상용화 분말 중 METCO 204 C-NS(Sulzer metco 사제) 및 제2 물질로서 SiO_2 를 상기 용사장비를 사용하여 열차폐 코팅층을 형성하였다. 자가치유능 물질은 상용화 분말과 혼합하여 두께가 100 μm 까지 형성하거나 다른 분말공급장치에서 두께가 100 μm 에 도달할 때까지 공급하여 형성하였다. 이후, 목표 두께에 도달하면, 혼합된 분말을 이트리아 안정화 지르코니아 상용화 분말로 대체하거나 다른 분말공급장치에서 공급되는 자가치유능 물질의 공급을 중단하여 나머지 코팅을 완료하였다. 이때, 코팅 건과 모재층 간의 거리는 코팅시 150 mm를 유지하였으며 'ㄷ'자 형태로 플라즈마 건을 이용 및 제어하여 약 600 μm 의 두께로 열차폐용 탑 코팅층 형성하였다.

[62]

- [63] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

[64]

청구범위

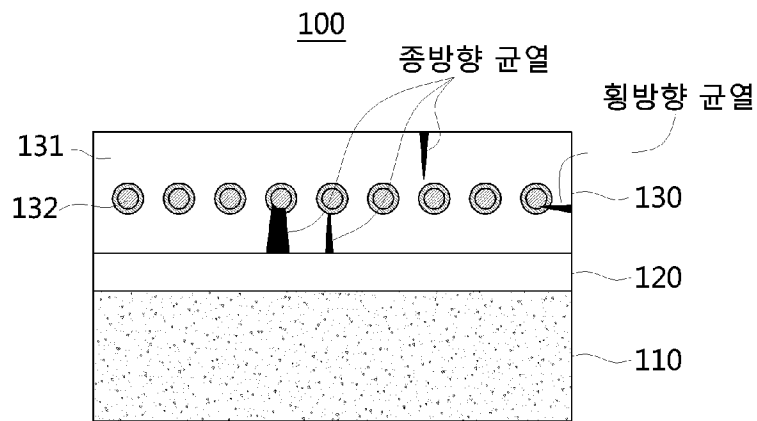
- [청구항 1] 금속재질의 모재층;
열차폐 코팅층(Thermal Barrier Coating); 및
상기 모재층과 열차폐 코팅층을 서로 결합하는 접합층; 을 포함하고,
상기 열차폐 코팅층은 열차폐성 세라믹 제1물질을 주재료로 포함하며,
국부적 응력이 가해지면 물리 화학적 특성이 유동성 물질로 변형되어
유출되는 제2물질을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 자가치유능을
갖는 열차폐 코팅 시스템.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1물질은 La_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 , CaO , CeO_2 , MgO 및 SiO_2 로부터
선택되는 적어도 1종 이상의 산화물을 5~20wt%포함하는 ZrO_2 계
세라믹스인 것을 특징으로 하는, 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제2물질은 SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-NaO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaO}$,
 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaO}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaO}$, Ni , Gd , La , Cr , 및 Al 로부터
선택되는 적어도 1종 이상의 산화물 혹은 산화물과 금속의 복합체인 것을
특징으로 하는, 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제2 물질은 국부적으로 열적 또는 기계적 응력이 집중되어 열차폐
코팅층에 균열이 발생하면 용융화되거나 유동화되어 균열을 메우거나
균열의 진행을 저지하는 것을 특징으로 하는, 자가치유능을 갖는 열차폐
코팅 시스템.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 제2물질은 균열이 진행되는 부위로서 열차폐 코팅층의 최내면인
열차폐 코팅층과 접합층 계면에서 100 μm 이내 지점에 분포하는 것을
특징으로 하는, 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 제2물질은 제1물질에 비해 저융점의 물질이거나 제1물질에 비해
저점도의 고유동성 물질인 것을 특징으로 하는, 자가치유능을 갖는
열차폐 코팅 시스템.
- [청구항 7] 제4항에 있어서,
상기 제2물질은 열적 또는 기계적 응력에 의해 파괴될 수 있는 내열성
캡슐에 담지된 것을 특징으로 하는, 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅
시스템.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 접합층의 두께는 150 μm 내지 300 μm 이고, 조성식 MCrAlY ($\text{M} = \text{Co}$,
 Ni 또는 이들의 합금)의 금속 분말을 용사코팅하여 형성된 것을 특징으로

하는, 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템.

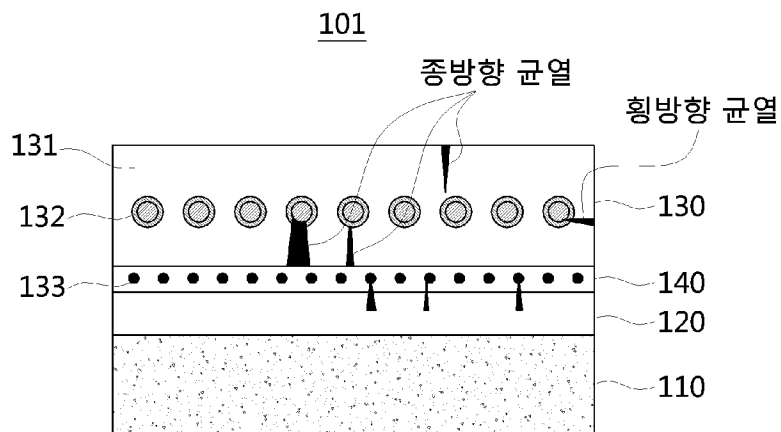
[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 접합층과 탑층 사이에 버퍼층이 더욱 형성되고,
상기 버퍼층은 높은 인성을 나타내거나 저융점의 제3물질을 포함하는
것을 특징으로 하는, 자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 버퍼층의 두께는 $50\ \mu\text{m}$ 내지 $100\ \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는,
자가치유능을 갖는 열차폐 코팅 시스템.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/008478**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B32B 5/14(2006.01)i, B32B 18/00(2006.01)i, B32B 15/04(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B 5/14; C09D 5/18; B32B 37/00; C09D 5/00; B32B 15/04; C23C 4/02; B05B 7/22; B05B 15/00; B32B 15/16; C09D 1/00; B32B 18/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: heat shield, coating, ceramic, oxide, self-healing, flowability, melting**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1511248 B1 (KEPCO PLANT SERVICE & ENGINEERING CO., LTD.) 10 April 2015 See abstract; claim 3; and figure 1.	1-10
A	KR 10-2004-0018178 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP.) 02 March 2004 See abstract; and claims 1, 4, 7.	1-10
A	KR 10-2012-0061634 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 13 June 2012 See abstract; and claim 1.	1-10
A	KR 10-0798478 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 28 January 2008 See abstract; and claim 1.	1-10
A	KR 10-2011-0080211 A (KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENGINEERING AND TECHNOLOGY) 13 July 2011 See abstract; and claims 7, 10.	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 APRIL 2016 (20.04.2016)

Date of mailing of the international search report

22 APRIL 2016 (22.04.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/008478

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1511248 B1	10/04/2015	NONE	
KR 10-2004-0018178 A	02/03/2004	CA 2437758 A1	21/02/2004
		CA 2437758 C	17/06/2008
		CA 2500753 A1	17/09/2005
		CN 1495235 C	12/05/2004
		CN 1670337 A	21/09/2005
		CN 1670337 C	21/09/2005
		EP 1400610 A1	24/03/2004
		EP 1577499 A2	21/09/2005
		EP 1577499 A3	27/12/2006
		EP 1577499 B1	24/06/2009
		EP 1645661 A1	12/04/2006
		EP 1953267 A1	06/08/2008
		EP 1953267 B1	15/07/2015
		EP 1953268 A1	06/08/2008
		JP 2004-332095 A	25/11/2004
		JP 2005-263625 A	29/09/2005
		KR 10-0564843 B1	28/03/2006
		KR 10-0736296 B1	06/07/2007
		US 2004-0038085 A1	26/02/2004
		US 2004-0038086 A1	26/02/2004
		US 2004-0175597 A1	09/09/2004
		US 6730422 B2	04/05/2004
		US 7226672 B2	05/06/2007
		US 7291408 B2	06/11/2007
KR 10-2012-0061634 A	13/06/2012	NONE	
KR 10-0798478 B1	28/01/2008	AU 2007-251892 A1	03/04/2008
		AU 2007-251892 B2	08/04/2010
		US 2010-0296943 A1	25/11/2010
		WO 2008-026901 A1	06/03/2008
KR 10-2011-0080211 A	13/07/2011	KR 10-1155932 B1	20/06/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**B32B 5/14(2006.01)i, B32B 18/00(2006.01)i, B32B 15/04(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B32B 5/14; C09D 5/18; B32B 37/00; C09D 5/00; B32B 15/04; C23C 4/02; B05B 7/22; B05B 15/00; B32B 15/16; C09D 1/00; B32B 18/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 열차폐, 코팅, 세라믹, 산화물, 자가치유, 유동성, 용융

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1511248 B1 (한전케이피에스 주식회사) 2015.04.10 요약; 청구항 3; 및 도면 1 참조.	1-10
A	KR 10-2004-0018178 A (유나이티드 테크놀로지스 코퍼레이션) 2004.03.02 요약; 및 청구항 1, 4, 7 참조.	1-10
A	KR 10-2012-0061634 A (한양대학교 산학협력단) 2012.06.13 요약; 및 청구항 1 참조.	1-10
A	KR 10-0798478 B1 (한양대학교 산학협력단) 2008.01.28 요약; 및 청구항 1 참조.	1-10
A	KR 10-2011-0080211 A (한국세라믹기술원) 2011.07.13 요약; 및 청구항 7, 10 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 04월 20일 (20.04.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 04월 22일 (22.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김기호

전화번호 +82-42-481-8691



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1511248 B1	2015/04/10	없음	
KR 10-2004-0018178 A	2004/03/02	CA 2437758 A1 CA 2437758 C CA 2500753 A1 CN 1495235 C CN 1670337 A CN 1670337 C EP 1400610 A1 EP 1577499 A2 EP 1577499 A3 EP 1577499 B1 EP 1645661 A1 EP 1953267 A1 EP 1953267 B1 EP 1953268 A1 JP 2004-332095 A JP 2005-263625 A KR 10-0564843 B1 KR 10-0736296 B1 US 2004-0038085 A1 US 2004-0038086 A1 US 2004-0175597 A1 US 6730422 B2 US 7226672 B2 US 7291408 B2	2004/02/21 2008/06/17 2005/09/17 2004/05/12 2005/09/21 2005/09/21 2004/03/24 2005/09/21 2006/12/27 2009/06/24 2006/04/12 2008/08/06 2015/07/15 2008/08/06 2004/11/25 2005/09/29 2006/03/28 2007/07/06 2004/02/26 2004/02/26 2004/09/09 2004/05/04 2007/06/05 2007/11/06
KR 10-2012-0061634 A	2012/06/13	없음	
KR 10-0798478 B1	2008/01/28	AU 2007-251892 A1 AU 2007-251892 B2 US 2010-0296943 A1 WO 2008-026901 A1	2008/04/03 2010/04/08 2010/11/25 2008/03/06
KR 10-2011-0080211 A	2011/07/13	KR 10-1155932 B1	2012/06/20