



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0012481
(43) 공개일자 2019년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/18 (2006.01) C09D 5/03 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 5/18 (2013.01)
C09D 5/03 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0095519
(22) 출원일자 2017년07월27일
심사청구일자 2017년07월27일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대로 20(퇴촌동)
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
정연길
경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 118동 606호(상남동, 대동아파트)
이승수
부산광역시 사상구 엄궁북로 62, 302동 704호(엄궁동, 엄궁롯데캐슬리버)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박지호

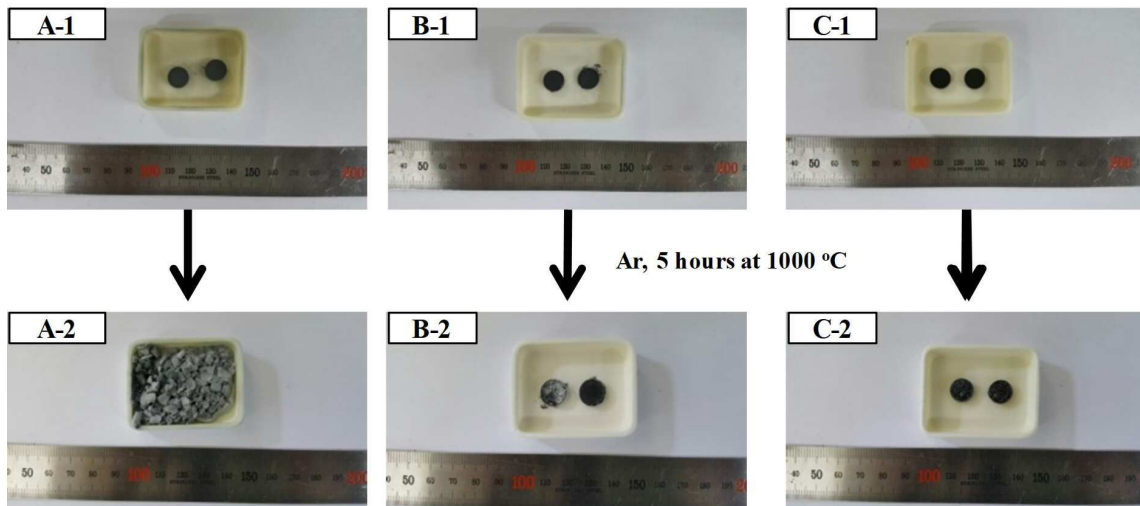
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 열차폐 코팅층의 자가치유 발현을 위한 캡슐형 치유제

(57) 요약

본 발명에 따른 캡슐형 치유제는, 열차폐 코팅층에 응력이 작용하여 상기 열차폐 코팅층에 균열이 발생할 때에 상기 응력에 의해서 유동성 물질로 변형되어 상기 균열을 메우거나 균열의 전파를 저지하는 입자 형태의 치유제; 및 1종 이상의 전구체를 이용하여 상기 치유제에 코팅됨으로써 상기 치유제를 캡슐화하는 캡슐층; 을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 1종 이상의 전구체를 이용하여 자가 치유제의 표면을 코팅함으로써, 치유제의 조기 반응이 억제되어 상기 치유제가 고온에서도 실효적으로 작용할 수 있게 된다. 따라서 가스터빈 운전 중 발생하는 열차폐 코팅의 균열을 보다 효율적으로 치유하여 수명을 연장시킬 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C09D 7/61 (2018.01)

(72) 발명자

이재현

서울특별시 강동구 고덕로62길 76, 5동 303호 (명일동, 우성아파트)

정성훈

경상남도 창원시 마산합포구 월영마을로 29, 203동 203호(월영동, 월영2차동아아파트)

전수혁

경상남도 창원시 마산합포구 오동동1길 31(오동동)

최백규

경상남도 창원시 성산구 원이대로 449, 125동 807호(반림동, 노블파크아파트)

김인수

경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 308동 1001호(상남동, 성원아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711042317

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 메카트로닉스융합부품소재 연구센터

기 여 율 35/100

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2015.09.01 ~ 2018.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415151917

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 에너지인력양성사업

연구과제명 가스터빈 고온부품 고효율화 융복합 연구 및 인력양성 고급 트랙

기 여 율 35/100

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2017.04.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711057172

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 민간수탁활성화지원사업

연구과제명 가스터빈용 희유원소 저감 다목적 고온 소재 및 열차폐 코팅 공정 기술 개발

기 여 율 30/100

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

열차폐 코팅층에 응력이 작용하여 상기 열차폐 코팅층에 균열이 발생할 때에 상기 응력에 의해서 유동성 물질로 변형되어 상기 균열을 메우거나 균열의 전파를 저지하는 입자 형태의 치유재; 및

1종 이상의 전구체를 이용하여 상기 치유재에 코팅됨으로써 상기 치유재를 캡슐화하는 캡슐층; 을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 캡슐형 치유재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열차폐 코팅층은 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 세라믹스로 이루어지는 것을 특징으로 하는 캡슐형 치유재.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 치유재는 Mo, La, Ce, Si, Al의 금속이나 금속간 화합물 또는 이들의 산화물이나 금속염으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 캡슐형 치유재.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 치유재가 MoSi_2 를 포함하는 것을 특징으로 하는 캡슐형 치유재.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 캡슐층은 Si, Na, Al, Zr, La, Gd를 포함하는 금속염 또는 산화물이나 이들의 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 캡슐형 치유재.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 캡슐층은 TEOS와 NaOMe의 혼합 전구체를 이용하여 코팅되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 캡슐형 치유재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열차폐 코팅층에 국부적인 응력이 작용하여 상기 열차폐 코팅층에 균열이 발생할 때에 상기 열차폐 코팅층에 포함되어 있다가 상기 응력에 의하여 유동성 물질로 변형되어 상기 균열을 메우거나 균열의 전파를 저지하는 분말 형태의 치유재에 관한 것으로서, 상기 치유재의 조기반응이 억제되어 고온에서 상기 치유재가 실효적으로 작용할 수 있도록 상기 치유재를 캡슐화한 캡슐형 치유재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발전 및 선박, 항공기 추진 시스템에 적용되고 있는 가스터빈의 효율 향상을 위해 가스터빈의 운전온도는 점차 증가되고 있으며, 이에 따라 가스터빈 고온부품의 소재인 초내열합금의 온도 수용성 한계를 극복하고 고온부품의 수명 향상을 위해 열차폐 코팅(Thermal Barrier Coatings: TBCs)이 1980년 이후 가스터빈 고온부품에 적용되고 있다

[0003] 열차폐 코팅은 고온부품의 표면 온도를 낮추면서 가스터빈 또는 엔진의 작동온도를 증가시킬 수 있어, 많은 연구자들이 이에 대한 연구를 지속적으로 수행해 오고 있다.

[0004] 그러나 이러한 열차폐 코팅에는 고온 환경으로의 가열과 상온으로의 냉각에 따른 열적 및 기계적 응력이 작용하

게 되며, 이 때 열차폐 코팅의 구조적 특성(모재/접합층/열차폐 코팅층)으로 인한 열적 및 기계적 특성의 부조화로 인해 열차폐 코팅층의 박리가 발생하여 문제이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 열차폐 코팅층의 급격한 박리 및 파괴를 방지하기 위한 캡슐형 치유재를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 캡슐형 치유재는,
- [0007] 열차폐 코팅층에 응력이 작용하여 상기 열차폐 코팅층에 균열이 발생할 때에 상기 응력에 의해서 유동성 물질로 변형되어 상기 균열을 메우거나 균열의 전파를 저지하는 입자 형태의 치유재; 및
- [0008] 1종 이상의 전구체를 이용하여 상기 치유재에 코팅됨으로써 상기 치유재를 캡슐화하는 캡슐층; 을 포함하여 이루어진다.
- [0009] 상기 열차폐 코팅층은 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 세라믹스로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0010] 상기 치유재는 Mo, La, Ce, Si, Al의 금속이나 금속간 화합물 또는 이들의 산화물이나 금속염으로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 치유재는 MoSi_2 를 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 캡슐층은 Si, Na, Al, Zr, La, Gd를 포함하는 금속염 또는 산화물이나 이들의 화합물로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0012] 상기 캡슐층은 TEOS와 NaOMe의 혼합 전구체를 이용하여 코팅되어 이루어지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에 의하면, 1종 이상의 전구체를 이용하여 자가 치유재의 표면을 코팅함으로써 치유재의 조기 반응이 억제되어 상기 치유재가 고온에서도 실효적으로 작용할 수 있게 된다. 따라서 가스터빈 운전 중 발생하는 열차폐 코팅의 균열을 보다 효율적으로 치유하여 수명을 연장시킬 수 있다.
- [0014]

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 완충층이 도입된 경우와 도입되지 않은 경우에 대한 열차폐 코팅 구조를 설명하기 위한 도면;
- 도 2 및 도 3은 치유재가 캡슐화된 경우와 캡슐화되지 않은 경우에 대한 조기반응 상태를 설명하기 위한 사진들;
- 도 4는 캡슐화되지 않은 MoSi_2 의 산화에 의한 무게 감소를 나타낸 그래프;
- 도 5는 반복산화시험의 진행 결과를 설명하기 위한 사진;
- 도 6은 캡슐화된 치유재가 포함된 완충층의 유무에 따라 형성된 열차폐 코팅에 대한 단면 미세구조를 나타낸 사진;
- 도 7은 등온산화시험 결과를 설명하기 위한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명한다. 아래의 실시예는 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시된 것일 뿐이며 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상 내에서 많은 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명의 권리범위가 이러한 실시예에 한정되는 것으로 해석해서는 안 된다.

- [0017] 본 발명에 따른 캡슐형 치유재가 적용되는 열차폐 코팅은 모재/접합층/열차폐 코팅층의 구조를 갖는다.
- [0018] 모재로는 주로 Ni 합금이나, Co 합금 등의 내열합금, 바람직하게는 초내열합금이 이용되지만 이에 한정되지 않으며, 다양한 내열금속 또는 내열금속 합금재질로 이루어질 수 있다.
- [0019] 접합층은 코팅의 잔류응력을 최소화하고, 열팽창을 조정하며, 내피로성 및 내충격성 등을 개선하는 역할을 하며, 모재와 열차폐 코팅층 간의 양호한 접합을 위한 것이다. 접합층은 우수한 내산화성, 내열성을 가지는 산화물이나 합금류로서 예를 들어 조성식 $M\text{CrAlY}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$ 또는 이들의 합금)의 금속 분말을 용사하여 얻을 수 있다.
- [0020] 열차폐 코팅층(Thermal Barrier Coating)은 외부로부터의 열전달을 차단하여 내열성 및 내산화성 등을 개선하기 위한 것이다. 열차폐 코팅층은 열차폐성 세라믹이 주재료로 포함되어 이루어진다. 예컨대 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 세라믹이 주재료로 사용될 수 있는데, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0021] Y_2O_3 를 포함하는 ZrO_2 를 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)라고 하는데 이러한 YSZ층은 플라즈마 용사코팅으로 형성될 수 있다. ZrO_2 는 열전도성이 낮아 열차폐성이 우수한 화합물이고, Y_2O_3 는 온도 변화에 따른 ZrO_2 의 조직 변화를 억제하여 안정화시키는 화합물이다.
- [0022] 본 발명에 따른 캡슐형 치유재는, 열차폐 코팅층에 열적 및 기계적 응력이 국부적으로 작용하여 상기 열차폐 코팅층에 균열이 발생할 때에 상기 응력에 의해서 물리적 화학적 특성이 유동성 물질로 변형되어 상기 균열을 메우거나 균열의 전파를 저지하는 입자 형태의 치유재; 및 1종 이상의 전구체를 통하여 상기 치유재에 코팅됨으로써 상기 치유재를 캡슐화하는 캡슐층; 을 포함하여 이루어진다.
- [0023] 상기 치유재는 가스터빈 고온부품이 사용되는 환경이 고온이므로 사용온도에서 고체이어야 하며, 균열의 전파를 억제하기 위해 균열 내부를 채울 수 있는 유동성을 가지면서 균열 속에 유입된 후에는 후속적으로 화학 반응에 의해 고체가 되어야 한다.
- [0024] 상기 치유재는 Mo, La, Ce, Si, Al의 금속이나 금속간 화합물 또는 이들의 산화물이나 금속염으로 이루어질 수 있다, 상기 치유재의 구체적인 예로는 MoSi_2 (molybdenum disilicide)를 들 수 있다.
- [0025] MoSi_2 에 의한 자가 치유 메카니즘을 설명하면 다음과 같다.
- [0026] MoSi_2 는 " $2\text{MoSi}_2(\text{s}) + 7\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{MoO}_3(\text{g}) + 4\text{SiO}_2(\text{s})$ "와 같은 화학반응을 통하여 SiO_2 와 MoO_3 를 형성하는데, 이는 MoSi_2 의 산화 반응과 관련이 있다. 즉, 균열이 성장하여 치유재인 MoSi_2 를 만나게 되면 MoSi_2 가 산소에 노출되어 반응하게 된다는 것이다.
- [0027] SiO_2 의 몰 부피(2몰의 부피)가 MoSi_2 의 몰 부피(1몰의 부피)보다 크기 때문에 SiO_2 는 열차폐 코팅층을 이루는 ZrO_2 와 반응하여 지르콘(Zircon, ZrSiO_4)을 형성하게 되며, 이렇게 형성된 지르콘의 인성은 YSZ의 인성보다 더 크기 때문에 강도 회복 및 균열 치유가 가능하다. 반응에 의해 생성되는 기상의 MoO_3 는 열차폐 코팅층의 기공을 통해 외부로 빠져 나가게 된다.
- [0028] 상기 캡슐층은 상기 치유재의 초기반응을 억제하는 역할을 하며, Si, Na, Al, Zr, La, Gd를 포함하는 금속염 또는 산화물이나 이들의 화합물로 이루어질 수 있다.
- [0029] 예컨대 치유재로서 MoSi_2 가 사용되는 경우, MoSi_2 는 고온에서 낮은 강도를 나타내며 인성이 낮기 때문에 열차폐 코팅재료로서 적용이 제한될 수 있으며, 균열이 발생하기 전에 MoSi_2 입자의 초기 산화로 인해 치유능력을 상실할 수 있다. 이에 MoSi_2 입자의 초기 산화 반응을 억제하고 자가 치유능을 유지하기 위해 MoSi_2 를 캡슐화 한다.
- [0030] 상기 캡슐층은 1종 이상의 전구체를 이용하여 상기 치유재에 코팅함으로써 구현될 수 있다. 2종 이상의 전구체를 사용할 경우 각 전구체의 특성이 가미됨으로써 캡슐층의 기능이 상승적으로 발현될 것이다. 캡슐층 형성을 위한 전구체는 치유재와의 반응성 등을 함께 고려하여 선택될 것이다.
- [0031] 본 발명에 따른 캡슐형 치유재는 열차폐 코팅층에 포함될 것이다. 특히 열차폐 코팅의 박리 혹은 파괴는 열차폐

코팅층과 접합층의 계면에서 $100 \times 50 \mu\text{m}$ 이내인 지점에서 균열의 성장 및 합체를 통하여 주로 발생하므로, 본 발명에 따른 캡슐형 치유제는 열차폐 코팅층과 접합층이 계면에서 $150 \mu\text{m}$ 이내에 첨가되는 것이 바람직하다.

[0032] 또는 본 발명에 따른 캡슐형 치유제는 접합층과 열차폐 코팅층 사이에 완충층을 도입하여 상기 완충층에 포함되도록 할 수도 있다. 예컨대 YSZ 입자와 본 발명에 따라 캡슐화된 MoSi_2 입자가 약 80:20의 무게비로 혼합된 분말을 대기용사(APS, air plasma spray) 등의 적절한 방법을 사용하여 접합층에 코팅함으로써 완충층을 형성한 후에, 그 위에 열차폐 코팅층을 형성할 수 있다는 것이다. 이 때 상기 완충층도 YSZ를 주재료로 하기 때문에 본질적으로는 열차폐 코팅층의 역할을 하는 바, 이 경우에도 캡슐형 치유제가 열차폐 코팅층에 포함된다고 볼 수 있다.

[0033]

[0034] [실시예]

[0035] 1. 치유제의 캡슐화

[0036] 고온에서 치유제의 조기 산화와 부피 변화를 방지하기 위하여 액상의 전구체를 이용하여 캡슐화를 진행하였다. 액상의 전구체로는 TEOS(tetraethyl orthosilicate) 또는 NaOMe(sodium methoxide)를 단독으로 이용하거나 TEOS와 NaOMe 혼합물을 이용하였으며, 치유제로는 MoSi_2 를 사용하였다. TEOS와 NaOMe 각각의 단독 전구체 및 TEOS와 NaOMe의 혼합 전구체 용액으로 치유제를 코팅하였다.

[0037] 혼합 전구체 용액을 이용한 치유제의 캡슐화 공정은 250g의 MoSi_2 분말에 TEOS와 NaOMe, 이소브틸 알콜을 38 : 56 : 6 무게비로 혼합한 후, 코팅된 MoSi_2 분말을 80°C 에서 24시간 건조한 후 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 건식으로 파쇄하는 방식으로 진행하였다.

[0038] 2. 시험편의 제조

[0039] 열차폐 코팅층을 구성하는 8YSZ와 치유제인 MoSi_2 와의 반응성 확인과 자가 치유능에 대한 가능성 연구를 위해 90:10 과 80:20의 두 가지 무게비로 13MPa 힘으로 10mm의 원형 시험편을 제작하였으며, 준비된 시험편을 아르곤 대기 분위기에서 분당 5°C 의 승온 속도로 1300°C 까지 가열하여 5시간 열처리를 진행하였다.

[0040] 열차폐 코팅용 모재로는 Ni계 합금을 사용하였으며, 시험편의 직경과 두께는 각 25.4mm와 3mm로 하였다. 접합층을 형성하기 전에 60 메쉬인 알루미늄 분말을 사용하여 모재를 샌드블라스트(Sand Blast) 처리한 후 고속화염용사(High Velocity Oxygen Fuel: HVOF) 방법으로 Co-Ni 베이스 분말을 사용하여 약 $300 \times 50 \mu\text{m}$ 두께의 접합층을 형성하였다.

[0041] 열차폐 코팅에서 균열 및 박리가 주로 발생하는 접합층과 열차폐 코팅층의 계면에 치유제를 이용하여 완충층을 도입하였다. 구체적으로, 8YSZ(8wt% Y_2O_3 doped in ZrO_2) 분말과 캡슐화된 치유제 MoSi_2 를 90 : 10 및 80 : 20 무게비로 혼합한 분말을 대기용사(Air Plasma Spray: APS) 방법을 사용하여 $150 \times 50 \mu\text{m}$ 두께를 가지는 완충층을 형성하였다.

[0042] 완충층 상에 열차폐 코팅층(탑 코팅)을 형성하였다. 열차폐 코팅층은 204C-NS 분말을 이용하여 APS방법으로 형성하였다. 도 1에서와 같이 완충층이 도입된 경우에는 열차폐 코팅층을 $450 \mu\text{m}$ 두께로 형성하였고, 완충층이 도입되지 않은 경우에는 열차폐 코팅층을 $600 \mu\text{m}$ 두께로 형성하였다.

[0043] 3. 치유거동 평가 및 분석

[0044] 아르곤 대기 분위기에서 열처리한 시험편과 열차폐 코팅이 형성된 시험편에서 균열의 치유 거동을 확인하기 위하여 비이커스 경도기를 이용하여 100N 의 하중으로 인위적인 균열을 형성시켰다.

[0045] 균열이 형성된 시험편에서 균열 치유 거동을 관찰하기 위해 범용적 평가방법인 반복산화시험을 진행하였다. 반복산화시험은 1100°C 에서 40분 가열, 20분 냉각을 1회로 하여 진행하였다.

[0046] 열차폐 코팅 구조체에서의 균열 치유 거동을 관찰하기 위해 등온산화시험을 1100°C 에서 100시간 수행하였다.

[0047] 각각의 전구체로 코팅된 분말에 대해 열처리 전과 후의 상태를 관찰하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 열처리 전과 후의 분말 표면 변화를 관찰하였다.

[0048] 또한 원형 시험편 및 열차폐 코팅 시험편에 대한 반복산화시험 전과 후의 단면 미세구조를 관찰하기 위해 각 시

험편은 에폭시 수지로 고정하여 연마지와 다이아몬드 페이스트를 사용하여 경면처리 하였으며, 준비된 시험편은 주사전자현미경을 이용하여 단면 미세구조를 관찰하였다.

[0049] 반복산화시험 후 각 열차폐 코팅 시험편의 조성의 변화는 에너지 분산형 분광기(EDS)를 사용하여 분석하였다.

[0050] 4. 결과 및 고찰

[0051] 4.1 치유재의 캡슐화

[0052] 치유재의 캡슐화를 위하여 액상 전구체인 TEOS와 NaOMe 그리고 두 종류를 무게 비로 혼합하여 캡슐화를 진행하였으며, 이후 시험편을 제작하여 아르곤 분위기에서 1000℃로 열처리 하여 반응을 확인하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0053] 도 2의 A-1은 Si계 액상 전구체인 TEOS만을 이용하여 캡슐화를 진행한 것으로, 열처리 후 도 2의 A-2에서 보는 것과 같이 산화반응 즉, 조기반응으로 인하여 시험편의 형태를 알아볼 수 없게 된 것을 확인할 수 있었다.

[0054] 도 2의 B-1은 Na계 액상 전구체인 NaOMe이 이용하여 캡슐화를 진행한 것으로서, 열처리 후 도 2의 B-2에서 보는 것과 같이 시험편 중 일부에서 조기반응으로 형태가 변화된 것을 확인할 수 있었다.

[0055] 도 2의 C-1은 TEOS와 NaOMe, 이소부틸 알콜을 38 : 56 : 6의 무게비로 혼합하여 캡슐화를 진행한 것으로, 열처리 후에도 도 2의 C-2에서 보는 것과 같이 건전한 시험편의 상태를 확인할 수 있었다.

[0056] 이러한 결과는 TEOS와 NaOMe의 혼합에 의해 상대적으로 낮은 온도에서 유동성을 가지는 유리질이 형성되어 치유재를 균일하게 코팅하기 때문인 것으로 사료된다. 즉, TEOS와 NaOMe의 혼합 전구체를 사용하는 것이 특히 바람직하다는 것이다.

[0057] 4.2 복합체 시험편 치유거동

[0058] 열차폐 코팅 형성 전 열차폐 코팅재와 치유재의 최적 혼합비와 캡슐화 조성을 확보하기 위해 제조한 복합체 시험편에 대해 아르곤 대기 분위기에서 열처리를 진행하였다. 캡슐화되지 않은 치유재를 포함하는 복합체 시험편은 1300℃ 열처리 후 치유재인 MoSi₂ 조기 반응으로 산화 및 부피 변화가 발생한 것을 확인할 수 있었다. 도 4는 캡슐화 하지 않은 MoSi₂의 산화에 의한 무게 감소를 나타낸 그래프이다.

[0059] 한편, 캡슐화된 치유재를 각각 10 및 20 wt% 함유한 복합체 시험편은 1300℃ 열처리 후에도 건전한 상태가 유지됨을 확인할 수 있었다. 도 3을 통해 캡슐화 전 미세구조에서는 무수히 많은 기공을 포함한 형태를 나타내었지만 캡슐화 후 미세구조에서는 치유재인 MoSi₂가 미세한 막으로 감싸져 있는 즉, 캡슐화가 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 따라서 치유재의 캡슐화에 의해 치유재의 조기 반응이 억제됨을 알 수 있다.

[0060] 복합체 시험편에 대해 1300℃의 아르곤 대기 분위기에서 열처리 된 시험편 표면에 인위적인 균열을 형성하여 반복산화시험을 진행하였으며, 도 5는 그 결과를 나타낸 것이다. 반복 산화시험 전 형성된 균열에서 치유재가 함유한 부분은 반복 산화시험 후 (20회 및 40회 반복 산화시험 후) 균열 부위에 치유재가 균열과 반응하여 균열이 더 이상 진행되지 않음을 확인할 수 있었다.

[0061] 치유재가 YSZ과 작용하여 균열의 성장이 억제된 부위에 대하여 성분 분석을 수행하였으며, 도 5A에서 나타낸 분석 부위에서의 성분 분석 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

[0062] 성분 분석을 통해서 고온에서 MoSi₂의 분해 및 산화로 인해 MoO₃ 와 SiO₂가 형성됨이 확인되었으며, 이때 ZrO₂ 와 SiO₂가 반응하여 ZrSiO₄가 형성됨을 예측할 수 있다. 이렇게 형성된 ZrSiO₄는 YSZ에 형성된 부위에 작용하여 균열의 성장을 억제하고, 그로 인해 열차폐 코팅의 수명이 향상된다.

표 1

Element	Position A	
	wt%	atomic %
O	40.98	74.89
Na	6.03	7.68
Si	0.95	0.99
Y	2.60	0.85
Zr	33.34	10.69

Mo	16.10	4.91
Total:	100.00	100.00

[0064] 4.3 열차폐 코팅 형성 및 치유거동

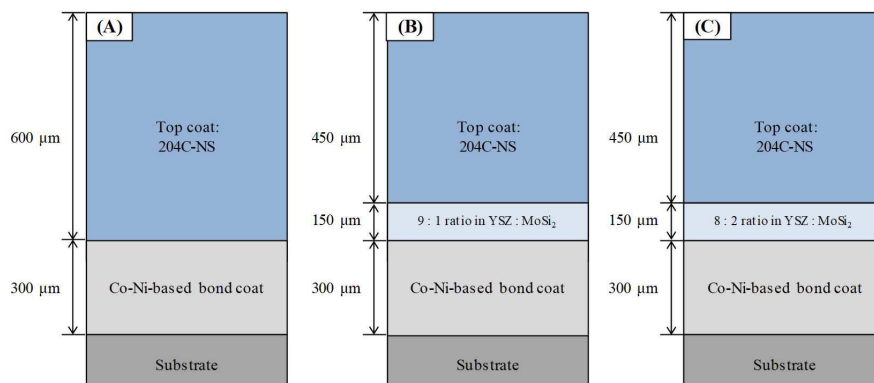
[0065] 캡슐화된 치유재가 포함된 완충층 유무에 따라 형성된 열차폐 코팅에 대한 단면 미세구조를 도 6에 나타내었다.

[0066] 열차폐 코팅층의 박리 혹은 파괴는 열차폐 코팅층과 접합층의 계면 부근 100 $\times$ 50 μ m에서 균열의 성장에 의해 관찰되므로 치유재를 포함하는 완충층은 계면에서 150 μ m 내외로 설계안에 따라 잘 형성되었으며, 완충층과 열차폐 코팅층(탑 코팅)의 계면을 점선으로 나타내었다.

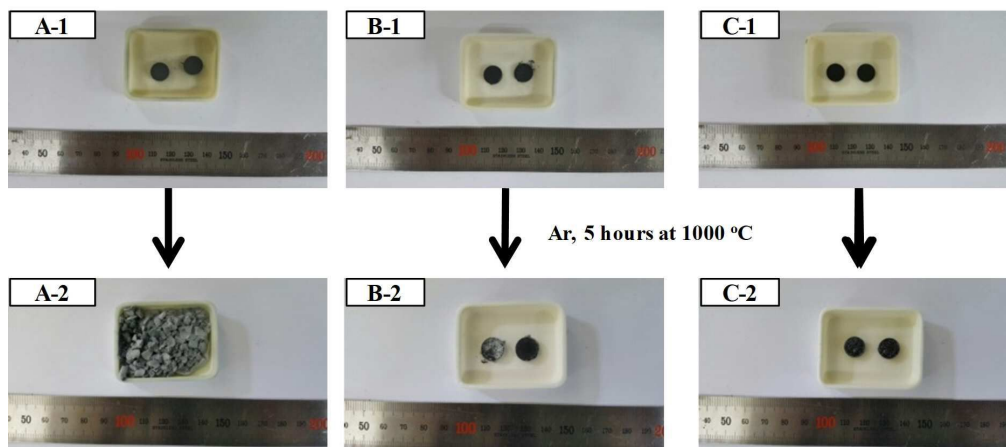
[0067] 치유재를 포함하는 완충층 미세구조에서 치유재의 첨가량이 증가할수록 밝은 색상을 나타내는 것을 확인할 수 있어 미세구조 형성이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있다. 204 C-NS 분말과 치유재를 90 : 10 무게비로 완충 층을 형성시킨 열차폐 코팅층 단면에 인위적인 균열을 형성시킨 후, 등온산화시험으로 10시간 열처리 전·후 미세구조를 도 7에 나타내었다. 등온산화시험 전 시험편에서는 치유재 주위에 형성된 균열과 치유재와의 반응은 확인되지 않았으나, 등온산화시험 후에는 열차폐 코팅에 포함된 치유재가 균열과 반응하여 균열의 성장이 억제되는 것을 확인할 수 있었다.

도면

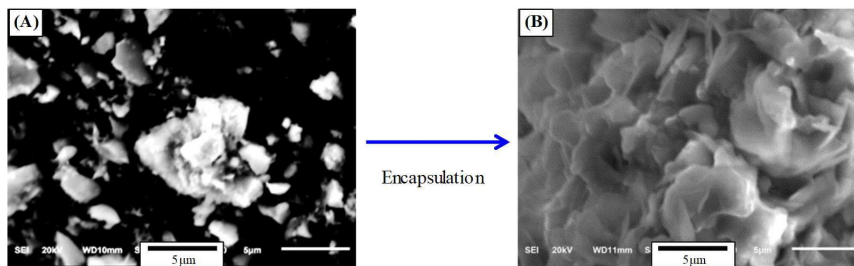
도면1



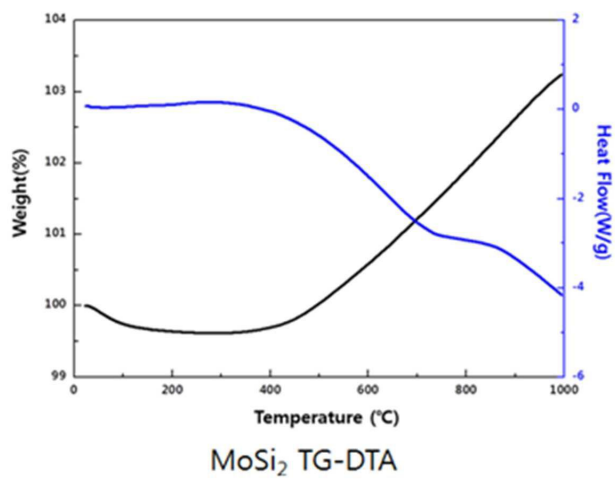
도면2



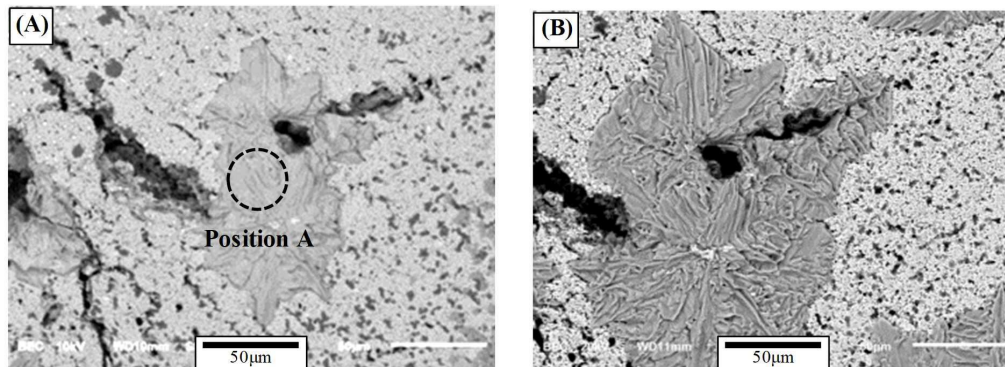
도면3



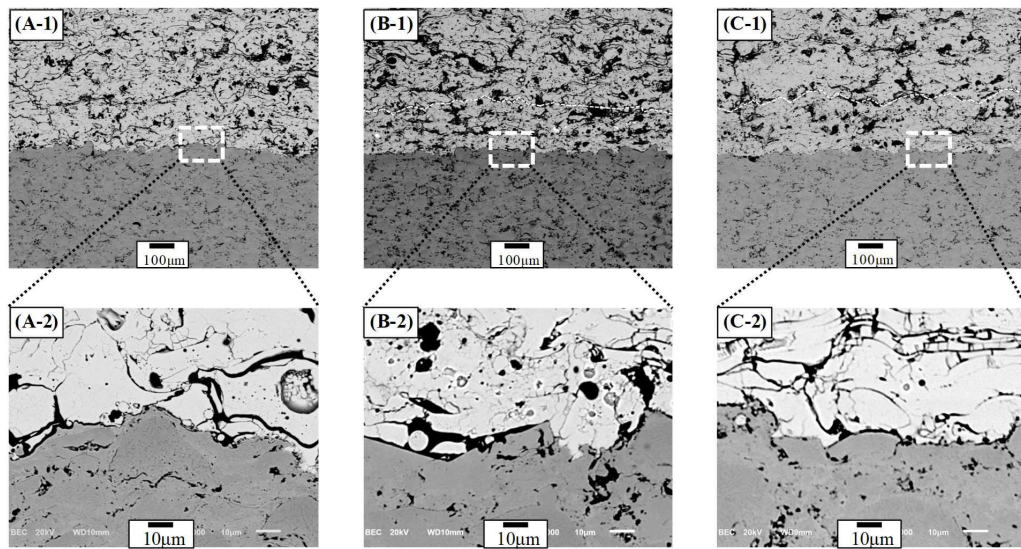
도면4



도면5



도면6



도면7

