



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0125189
(43) 공개일자 2022년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 4/02 (2006.01) C23C 4/11 (2016.01)
C23C 4/134 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C23C 4/02 (2013.01)
C23C 4/11 (2016.01)
(21) 출원번호 10-2022-0028141
(22) 출원일자 2022년03월04일
심사청구일자 2022년03월04일
(30) 우선권주장
1020210028746 2021년03월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
베델원 주식회사
서울특별시 성동구 아차산로 120 (성수동2가)
(72) 발명자
김종균
경기도 오산시 내삼미로 142, 109동 1903호(내삼미동, 세교신도시 호반베르디움)
현승균
인천광역시 연수구 센트럴로 194, 202동 804호(송도동, 더샵 센트럴파크2)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

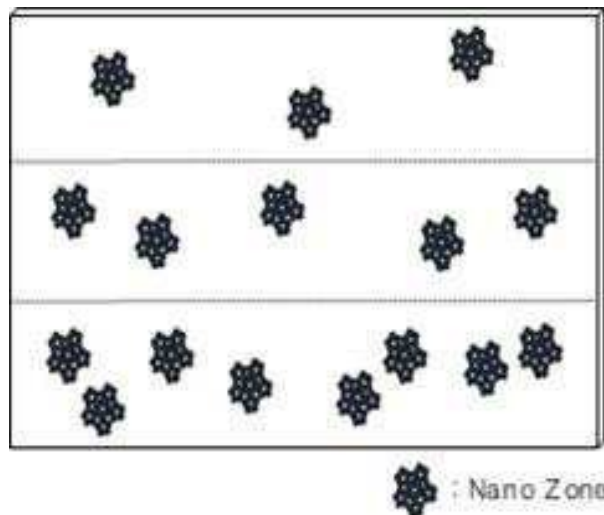
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 비접착 보호 코팅법

(57) 요약

본 발명은 나노(nm) 사이즈의 분말로 마이크로(μm) 사이즈의 분말 응집체를 제조하는 단계와, 비금속 또는 금속 기재의 표면에 고융점 금속 또는 산화물계 세라믹으로 중간층을 형성하는 단계와, 코팅 전 비금속 또는 금속 기재를 예열하는 단계와, 표면에 중간층이 형성된 비금속 또는 금속 기재에 세라믹 분말 응집체로 두께 100 ~ 200 μm 의 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는, 비금속 또는 금속 기재에 대한 세라믹 용사 코팅 기술을 개발, 확보함으로써 비금속 또는 금속 기재에 대한 베리어 코팅(Barrier Coating)이 요구되는 분야에서의 생산성 향상, 수입 대체를 통한 원가절감 등의 효과를 얻을 수 있는 비금속 또는 금속 기재 상에 비접착 보호 코팅법을 제공한다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

C23C 4/134 (2016.01)

(72) 발명자

김이슬

인천광역시 미추홀구 낙섬중로 129, 304동 2405호
(용현동, 엘에이치미추홀3단지)

황우식

강원도 속초시 관광로 344, 103동 401호(노학동,
속초 테르바움)

권식철

경기도 부천시 연동로 146-25, A201호(옥길동, 도
노힐)

김정식

경기도 시흥시 시청로68번길 4, 1동 304호(장현동,
장현1 엔플러스빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425154539
과제번호	S3106593
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	산학연CollaboR&D(R&D)
연구과제명	용사 코팅법을 이용한 비금속계 모재 코팅 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	베텔원(주) 표면처리 연구센터
연구기간	2021.06.01 ~ 2023.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a)나노(nm) 사이즈의 나노 분말로 마이크로(μm) 사이즈의 분말 응집체를 제조하는 단계;
b)비금속 또는 금속 모재를 예열하는 단계;
c)예열된 비금속 또는 금속 모재의 표면에 고융점의 금속 또는 산화물계 세라믹으로 중간층을 형성하는 단계;
및
d)비금속 또는 금속 모재에 형성된 중간층 표면에 제조된 분말 응집체로 코팅층을 형성하는 단계; 를 포함하는
비접착 보호 코팅법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 a)단계인 나노(nm) 사이즈의 나노 분말로 마이크로(μm) 사이즈의 분말 응집체를 제조하는 단계에서,

상기 나노 분말은

산화물계 세라믹 분말로, 수 나노(nm) ~ 수십 나노(nm)의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 비접착 보호 코팅법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 분말 응집체는

스프레이 드라이(Spray Dry), 그랜놀레이션(Granulation), 가소결+해쇄 중 어느 하나의 공법으로 제조되는 비접착 보호 코팅법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 분말 응집체는

산화물계 세라믹 소재의 과립 분말로, 알루미나(Alumina), 지르코니아(Zirconia)계, 이터븀 옥사이드(Yb2O3) 중 어느 1종 또는 2종 이상의 이종(異種) 소재로 제조되는 것을 특징으로 하는 비접착 보호 코팅법.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 분말 응집체는

과립강도 향상을 위해 하소+가소결 처리하는 비접착 보호 코팅법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 b)단계인 비금속 또는 금속 모재를 예열하는 단계에서,

상기 모재를 100℃ 이상의 온도로 예열처리하는 것을 특징으로 하는 비접착 보호 코팅법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 c)단계인 예열된 비금속 또는 금속 모재의 표면에 고용점의 금속 또는 산화물계 세라믹으로 중간층을 형성하는 단계에서,

상기 중간층을 형성하는 소재는

고용점 금속 소재로 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W) 및 산화물계 세라믹 소재로 알루미나, 지르코니아, 이터븀 옥사이드(Yb₂O₃) 중 어느 하나 또는 2종 이상의 이종(異種) 소재로 형성하는 것을 특징으로 하는 비접착 보호 코팅법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 중간층은

플라즈마 용사 코팅법인 APS(Atmospheric Plasma Spray) 또는 VPS(Vacuum Plasma Spray) 중 어느 하나의 공법으로 형성하는 것을 특징으로 하는 비접착 보호 코팅법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 d)단계인 비금속 또는 금속 모재에 형성된 중간층 표면에 준비된 분말 응집체로 코팅층을 형성하는 단계에서,

상기 코팅층은

두께 100 ~ 200 μ m로 형성하는 것을 특징으로 하는 비접착 보호 코팅법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 d)단계인 비금속 또는 금속 모재에 형성된 중간층 표면에 준비된 분말 응집체로 코팅층을 형성하는 단계에서,

상기 분말 응집체를 중간층 표면에 완전 또는 부분 용융 분사하여 다공성의 나노 존(Nano Zone)을 형성하는 것을 특징으로 하는 비접착 보호 코팅법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

다공성 나노 존(Nano Zone)이 형성되는 세라믹 코팅층은

플라즈마 용사 코팅법인 APS(Atmospheric Plasma Spray) 또는 VPS(Vacuum Plasma Spray) 중 어느 하나의 공법으로 형성하는 것을 특징으로 하는 비접착 보호 코팅법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

다공성 나노 존(Nano Zone)이 형성되는 코팅층은

1층(layer) 또는 1층(layer) 이상의 다층(Multi-layer) 구조로,

각 층(layer)은 다공성 나노 존(Nano Zone)의 비율이 다르고, 상층으로 갈수록 다공성 나노 존(Nano Zone)의 비율이 감소하는 구조로 코팅되는 것을 특징으로 하는 비접착 보호 코팅법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 흑연(Graphite), 알루미나(Alumina) 등 비금속 모재와 금속 모재 상에 비접착 보호 코팅법을 제공하는 것으로, 더욱 상세하게는 용사 코팅 기술을 적용하여, 세라믹계, 카본계 등의 비금속계 모재에 세라믹계 코팅층을 형성함으로써, 비금속계 모재의 표면 특성을 개선하고, 열 충격 특성, 열팽창계수 등 열 특성의 개선 및 금속/비금속계 소재와의 반응성 등 화학적 안정성의 확보가 가능한 소결용 흑연(Graphite) 트레이(Tray) 상에 비접착 보호 코팅법 및 금속 모재에 세라믹계 코팅층의 형성함으로써 금속 모재의 작동 온도 한계를 극복하고, 금속 소재의 수명 연장이 가능한 금속 모재 상에 비접착 보호 코팅법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 탄화물계 소결용 카본 트레이의 경우, 소결 공정 중 제품과 트레이 간의 확산반응에 의한 침탄을 방지하기 위하여 아래의 [표 1]과 같은 방법들로 베리어 코팅(Barrier Coating)을 하고 있으나, 수작업에 의한 공정 증가 등 생산성 저하 및 원가 상승 등의 문제를 안고 있으며, 국내 코팅 기술의 부재로 인해 높은 수입 비용이 발생하고 있다.

표 1

구분	제조 공정	공정 수	공정 내용	문제점
일반적인 소결 공정	카본 트레이→수계 이형제 도포→건조→제품 적재→소결	4 공정	· 카본 트레이에 카바이드계 소재와 반응하지 않는 이형제를 수작업으로 도포. · 건조 후 제품을 적재하여 소결로에 투입.	· 수작업: 수계 이형제 도포 작업 · 건조공정 추가 · 사용 횟수: 1회
	카본 트레이→분말 이형제 도포→제품 적재→소결→분말 이형제 분리	4 공정	· 카본 트레이에 카바이드계 소재와 반응하지 않는 분말 형태의 이형제 충전 및 레벨링. · 소결 후 제품과 분말 형태의 이형제를 분리하는 공정 필요.	· 수작업: 분말 형태의 이형제 충전/레벨링 및 소결 후 이형제 분리 작업 · 분말 이형제에 의한 제품 내 이물 및 변형 발생 · 사용 횟수: 1회
일본 수입 코팅 트레이 적용 소결 공정	카본 트레이→제품 적재→소결	2 공정	· 카본 트레이에 카바이드계 소재와 반응하지 않는 세라믹 소재 코팅.	· 코팅 비용이 높다. · 사용 횟수가 적다.
개발 기술을 적용한 코팅 트레이 적용 소결 공정	카본 트레이→제품 적재→소결	2 공정	· 선진사 코팅보다 낮은 비용으로 많은 사용회수 확보. · 생산성 향상 및 원가 경제력을 확보	

- [0005] 그리고 국내 용사 코팅 기술의 경우, 금속 모재의 사용 온도 한계를 극복하고, 모재에 대한 코팅층의 단열 효과를 얻고자 금속 모재에 세라믹 코팅층을 용사하는 TBC(Thermal Barrier Coating)에 대한 연구가 주로 이루어지고 있으며, 비금속 모재에 대한 세라믹 용사 기술의 경우, 카본 모재에 대한 알루미늄 코팅층 형성에 대한 용사 기술이 일부 진행되어 왔다.
- [0006] 그러나 알루미늄의 경우, 용사 코팅 후 냉각 시 열팽창계수의 이방성으로 인하여 국부적으로 인장응력이 발생함으로써 크랙(Crack)의 발생 요인이 되고 있다.
- [0007] 또한, 상온의 모재에 용사함으로써 용사 공정 온도에서 모재의 온도까지 냉각되는 과정에서 불안정한 γ 상이 상온 안정상인 α 상으로 상변화 하는 과정에서 약 15%의 높은 부피 변화를 나타냄에 따라 박리 및 크랙(Crack) 발생을 제어하기 어려운 문제로 인하여 반복적인 열 사이클 환경에서의 내구성을 확보하기 어려움에 따라 큰 진전을 이루지 못했다.
- [0008] 국외의 경우, 일본, 유럽 등에서 초경 등 탄화물계 및 서멧(Cermet) 소재 등의 소결에 사용되는 카본 트레이(Tray)에 대한 세라믹 용사 코팅 기술을 중심으로 연구가 진행되어 왔다.
- [0009] 열 사이클 환경에서의 부착력 확보, 내식성 확보 등을 위하여 코팅 두께 조절, 코팅층 내의 미세 균열 형성, 비교적 부착력이 우수한 란탄(Lanthan)족계 산화물의 용사 코팅 후 코팅층의 열처리 등 반복적인 열 사이클 환경에서 코팅층의 내구성 확보를 위한 다양한 연구가 진행되어 왔다.
- [0010] 그러나 내구성 확보를 위한 공정 추가 등 제조원가 상승에 대한 문제를 안고 있다.
- [0011] 비금속 모재에 대한 세라믹 용사 코팅의 경우, 열팽창계수, 열 충격 특성 그리고 세라믹 소재의 온도에 따른 상변화 등에 의해 모재와 코팅층 간의 박리, 크랙(Crack) 발생 등 다양한 문제를 안고 있어 코팅 소재의 선정 및 코팅층의 미세구조에 대한 제어가 필요하다.
- [0012] 카본, 세라믹 등 비금속 모재에 대한 세라믹 용사 코팅은 주로 초경과 같은 탄화물계 및 서멧(Cermet) 소재 등의 분말야금 제품의 소결에 사용되는 카본 및 알루미늄계 트레이(Tray)에 대한 세라믹 코팅에 대해 연구되어져 왔다.
- [0013] 이는 트레이(Tray)와 소결 제품 간의 반응에 의한 소결 제품의 화학적 조성 변화, 소결 제품의 변형, 소착 등의 문제로 인하여 품질 저하, 생산성 저하 및 이로 인한 원가 상승 등의 문제를 야기하기 때문이다.
- [0014] 그리고 일본, 유럽 등 선진사에서는 카본, 세라믹 등 비금속 모재에 소결 제품과 반응하지 않는 안정한 세라믹 소재를 코팅함으로써 이러한 문제를 해결하고자 하였다.
- [0015] 카본, 세라믹 등 비금속 모재에 세라믹 용사 코팅을 할 경우 모재와 코팅 소재 간의 열팽창계수의 차가 클수록 앵커 효과(Anchor Effect)에 의한 기계적 결합이 증가하여 코팅층의 부착력이 증가하는 효과를 얻을 수 있으나, 모재와 코팅층 간의 열팽창계수의 차가 클 경우 용사 후 냉각/응고 수축에 의한 응력(Stress)이 증가함에 따라 크랙(Crack) 및 박리가 일어날 가능성이 증가하게 된다.
- [0016] 또한, 반복적인 열 사이클(Cycle) 환경에서 사용할 경우 부피 변화에 의한 크랙 발생에 의해 내구성의 저하를 가져오게 된다.
- [0017] 따라서 반복적인 열 사이클 환경에서 크랙(Crack), 박리 등의 문제를 극복하고 내구성을 확보하기 위해서는 제품과 반응하지 않는 화학적 안정성을 확보함과 동시에 열팽창계수 및 상변화에 따른 부피 변화를 완화할 수 있는 아이디어가 필요하다.
- [0018] 이러한 이유로 아래의 [표 2]에서 스웨덴 S社와 같이 모재와 코팅층 간의 열팽창계수를 고려하지 않을 경우 반복적인 열 사이클 환경에서의 내구성을 확보하기가 어렵다.
- [0019] 아래의 [표 2]에서 일본 T社 기술의 경우, 모재와 코팅층 간의 열팽창계수 차이 및 세라믹 코팅 소재의 공정 온도에서의 상변화에 따른 부피 변화에 기인한 의한 박리, 크랙(Crack) 발생 등을 완화하고자, 불안정 지르코니아(Zirconia)를 이용하여 미세균열을 형성함으로써 반복적인 열 사이클 환경에서 열팽창계수 차에 의한 부피 변화를 완화하고자 하였으나, 반복적인 열 사이클 환경에 노출될 경우 이 미세균열의 증가/성장으로 인하여 내구성을 확보하기 위해서는 코팅층을 두껍게 올려야 하는 단점이 있다.
- [0020] 아래의 [표 2]에서 일본 S社의 경우, 반복적인 열 사이클 환경에서 비교적 내구성이 우수한 란탄(Lanthan)족 산

화물을 코팅하고, 플라즈마를 이용하여 코팅층을 로스팅(roasting)함으로써 부착력 및 내식성을 향상시켜 약 20회 이상의 열 사이클을 견디는 우수한 코팅층을 형성하였으나, 코팅 원료가 되는 란탄족 산화물의 높은 가격, 그리고 코팅층을 로스팅(roasting)하는 공정의 추가로 제조원가 상승의 부담이 있다.

표 2

[0021]

구분	제조공정	공정 수	공정 특징	문제점
일본 S사	카본모재→금속/산화물 중간층 용사 코팅→란탄족 산화물 용사 코팅→플라즈마 로스팅	3공정	· 코팅층과 모재와의 반응을 방지하기 위한 중간층 코팅 · 반복적인 열 사이클 환경에서 코팅층의 내구성이 우수한 란탄족 산화물을 플라즈마 용사 코팅 · 내식성 향상을 위한 코팅층의 플라즈마 로스팅 · 원료분말: 수십 μm 급 분말 · 코팅층 두께: 20~400 μm	· 고가격의 란탄족 산화물 분말 · 코팅층 로스팅 공정 추가 · 사용 횟수: 약 20회
스웨덴 S사	카본 모재→금속/지르코니아계 중간층 용사코팅→Yttria 지르코니아계 산화물 용사 코팅	2공정	· 코팅층과 모재와의 반응을 방지하기 위한 중간층 코팅 · 원료분말: 수십 μm 급 분말 · 코팅층 두께이상: 10 μm	· 코팅층의 박리 등 내구성 확보 미지수
일본 T사	알루미나-실리카계 모재→YSZ/PSZ+탄사정계 지르코니아용사 코팅	1공정	· 안정화 지르코니아와 불안정 지르코니아 혼합 용사: 불안정 지르코니아 주변에 미세균열 형성→반복적인 열 사이클 환경에서 부피 변화 완화. · 원료분말: 수 μm 급 분말→과립 분말 제조. · 코팅층 두께: 200~1000 μm .	· 코팅층의 박리 등 내구성 확보를 위한 코팅 두께가 두껍다
개발 기술을 적용한 용사 코팅	비금속 모재→금속/산화물 중간층 용사 코팅→산화물 용사 코팅	2공정	· 코팅층 용사 시 나노 분말을 적용, 부분 용융 코팅: 코팅 소재의 부분 용융으로 인하여 다공성의 나노 존 형성→열 특성 개선 및 반복적인 열 사이클 환경에서 부피 변화 완화. · 원료분말: 수십 nm급 분말. · 코팅층 두께: 100~200 μm . · 코팅층 용사 시 모재 히팅: 코팅층의 균일성 향상 및 열팽창계수 제어.	

[0022]

또한 금속 모재 상에 용사 코팅 공정을 이용하여 세라믹 소재를 코팅하는 경우에도 금속 모재와 세라믹 코팅층 간의 부착력을 높이고, 열팽창계수, 열 응력 등 소재 간의 열 특성 차이에 의한 박리, 크랙(Crack) 등의 결함 발생을 방지하고자 중간층 소재의 설계, 세라믹 코팅층의 구조 설계 등 다양한 노력이 진행되고 있다.

[0023]

종래기술로는 국제공개 W01997040203(199.10.30) , 미국 등록 06753085(2004.06.22), 한국 등록 제10-1168422호(2012.07.18), 미국 등록07332228(200.02.19)을 참조할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0025]

본 발명은 모재/코팅층 간의 열팽창계수, 열 응력의 차이 등 열 특성 차이 및 코팅 소재의 상변화에 따른 부피 변화를 완화함으로써 박리 및 크랙(Crack)이 없는 부착력이 우수한 비금속 및 금속 모재 상에 비접착 보호 코팅법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0027] 본 발명에 따른 비접착 보호 코팅법은 a)나노(nm) 사이즈의 나노 분말로 마이크로(μm) 사이즈의 분말 응집체를 제조하는 단계; b)비금속 또는 금속 모재를 예열하는 단계; c)예열된 비금속 또는 금속 모재의 표면에 고용점의 금속 또는 산화물계 세라믹으로 중간층을 형성하는 단계; 및 d)비금속 또는 금속 모재에 형성된 중간층 표면에 제조된 분말 응집체로 코팅층을 형성하는 단계; 를 포함한다.
- [0028] 이때 본 발명에 따른 상기 a)단계인 나노(nm) 사이즈의 나노 분말로 마이크로(μm) 사이즈의 분말 응집체를 제조하는 단계에서, 상기 나노 분말은 산화물계 세라믹 분말로, 수 나노(nm) ~ 수십 나노(nm)의 크기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0029] 그리고 본 발명에 따른 상기 분말 응집체는 스프레이 드라이(Spray Dry), 그라놀레이션(Granulation), 가소결+해쇄 중 어느 하나의 공법으로 제조될 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명에 따른 상기 분말 응집체는 산화물계 세라믹 소재의 과립 분말로, 알루미나(Alumina), 지르코니아(Zirconia)계, 이터븀 옥사이드(Yb2O3) 중 어느 1종 또는 2종 이상의 이종(異種) 소재로 제조될 수 있다.
- [0031] 더불어 본 발명에 따른 상기 분말 응집체는 과립강도 향상을 위해 하소+가소결 처리하는 것이 바람직하다.
- [0032] 그리고 본 발명에 따른 상기 b)단계인 비금속 또는 금속 모재를 예열하는 단계에서, 상기 모재는 100℃ 이상의 온도로 예열처리하는 것이 바람직하다.
- [0033] 또한, 본 발명에 따른 상기 c)단계인 예열된 비금속 또는 금속 모재의 표면에 고용점의 금속 또는 산화물계 세라믹으로 중간층을 형성하는 단계에서, 상기 중간층을 형성하는 소재는 고용점 금속 소재로 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W) 및 산화물계 세라믹 소재로 알루미나, 지르코니아, 이터븀 옥사이드(Yb2O3) 중 어느 하나 또는 2종 이상의 이종(異種) 소재로 형성할 수 있다.
- [0034] 이때 본 발명에 따른 상기 중간층은 플라즈마 용사 코팅법인 APS(Atmospheric Plasma Spray) 또는 VPS(Vacuum Plasma Spray) 중 어느 하나의 공법으로 형성할 수 있다.
- [0035] 더불어 본 발명에 따른 상기 d)단계인 비금속 또는 금속 모재에 형성된 중간층 표면에 준비된 분말 응집체로 코팅층을 형성하는 단계에서, 상기 코팅층은 두께 100 ~ 200 μm 로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0036] 그리고 본 발명에 따른 상기 d)단계인 비금속 또는 금속 모재에 형성된 중간층 표면에 준비된 분말 응집체로 코팅층을 형성하는 단계에서, 상기 분말 응집체를 중간층 표면에 완전 또는 부분 용융 분사하여 다공성의 나노 존(Nano Zone)을 형성한다.
- [0037] 이때 본 발명에 따른 다공성 나노 존(Nano Zone)이 형성되는 세라믹 코팅층은 플라즈마 용사 코팅법인 APS(Atmospheric Plasma Spray) 또는 VPS(Vacuum Plasma Spray) 중 어느 하나의 공법으로 형성할 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명에 따른 다공성 나노 존(Nano Zone)이 형성되는 코팅층은 1층(layer) 또는 1층(layer) 이상의 다층(Multi-layer) 구조로, 각 층(layer)은 다공성 나노 존(Nano Zone)의 비율이 다르고, 상층으로 갈수록 다공성 나노 존(Nano Zone)의 비율이 감소하는 구조로 코팅되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명에 따른 비접착 보호 코팅법에 의해 나타나는 효과는 다음과 같다.
- [0041] 비금속 모재에 대한 세라믹 용사 코팅 기술을 개발, 확보함으로써 비금속 모재에 대한 베리어 코팅(Barrier Coating)이 요구되는 분야에서의 생산성 향상, 수입 대체를 통한 원가절감 등의 효과를 얻을 수 있다.
- [0042] 또한, 항공용 MRO(Maintenance, Repair and Overhaul) 분야 등 금속 모재에 대한 TBC(Thermal Barrier Coating) 분야의 내열 특성 향상 및 수명 연장 등 내구성 향상에도 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따라 과립화된 분말 응집체의 샘플 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 과립 분말 응집체의 강도 향상을 위한 하소 및 가소결 조건을 도시한 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따라 흑연 모재에 몰리브데넘(Mo)을 APS 공정을 이용하여 전력 레벨에 따라 코팅한 샘플 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시 예에 따른 이중 세라믹 소재의 첨가에 따른 응력 상쇄 효과를 도시한 참고도이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 다공성 나노 존(Nano Zone) 형성 원리를 나타낸 모식도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따라 탑(Top) 코팅층에 형성된 다공성 나노 존(Nano Zone)의 샘플 이미지이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따른 모재의 예열온도에 따른 splat 형상 및 코팅피막의 단면을 보인 이미지이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시 예에 따라 최상층으로 갈수록 다공성 나노 존의 비율이 적은 코팅층을 코팅한 상태를 보인 참고도이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시 예에 따라 불완전한 계면이 형성되는 상태를 보인 모식도이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시 예에 따라 다공성 나노 존 비율이 각기 다른 단층 구조의 코팅층과 다층 구조 코팅층의 열전도도를 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시 예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0046] 따라서 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 실시 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 균등한 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0047] 본 발명은 용사를 통한 비금속/금속 모재에 대한 세라믹 코팅 기술로 초경 합금 등 탄화물계 소결용 카본(Carbon) 트레이(Tray), Fe계 소결용 카본 트레이 등 주로 카본계 모재 및 항공용 MRO 분야 등의 금속 모재에 대한 세라믹 용사 코팅을 통해 열충격 특성, 내구성, 부착력 등 내열성 및 내구성이 우수한 비접착 보호 코팅법에 관한 것이다.
- [0048] 본 발명의 일 실시 예에 따른 비접착 보호 코팅법은 a)나노(nm) 사이즈의 나노 분말로 마이크로(μm) 사이즈의 분말 응집체를 제조하는 단계; b)비금속 또는 금속 모재를 예열하는 단계; c)예열된 비금속 또는 금속 모재의 표면에 고용점의 금속 또는 산화물계 세라믹으로 중간층을 형성하는 단계; 및 d)비금속 또는 금속 모재에 형성된 중간층 표면에 제조된 분말 응집체로 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는데, 도면을 참조하여 단계 별로 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.
- [0049] 먼저 a)단계로, 나노(nm) 사이즈의 나노 분말로 마이크로(μm) 사이즈의 분말 응집체를 제조한다.
- [0050] 본 발명의 일 실시 예에 따른 비금속/금속 모재의 피복 부재 제조방법의 실시 예를 Alumina- YSZ 복합소재에 대한 예로 살펴보면 다음과 같다.
- [0051] 플라즈마 용사에 있어서 일반적으로 최적의 원료 분말 크기는 40~100 μm 를 애기하는데, 원료 분말의 입자 크기에 따라 입자의 운동에너지에 차이가 발생하고, 이로 인해 코팅층의 밀도 및 용착 효율 등이 영향을 받게 된다.
- [0052] 또한, 원료 분말 입자 크기에 따라 분말 입자의 열 함량의 차이가 나타나고 입자의 변형을 및 접착 강도에도 영향을 주게 된다.
- [0053] 따라서 나노 분말 고유의 입자 크기(수십 nm)로의 용사는 적합하지 않으며, 나노 분말 응집체 형태의 용사가 적합하다.
- [0054] 수십 nm 크기의 원료 분말을 조립화를 통해 플라즈마 용사에 적합한 수십 μm 크기의 분말 응집체를 제조하는 과

정이 필요하다.

[0055] 이에 분말 응집체는 아래의 [표 3]과 같이 과립화(ex. 스프레이 드라이(Spray Dry), 그레놀레이션(Granulation)) 방법과 가소결→해쇄의 방법을 적용할 수 있다.

[0056] 유동성을 갖는 분말을 제조하기 위해서는 구형 morphology의 응집체를 형성하는 것이 유리하다.

표 3

제조방법	공정개요	특징
스프레이 드라이	코팅용 나노 분말, 분산제, 결합제 등으로 구성된 슬러리를 건조가스와 함께 챔버 내로 주입하여 순간적인 건조 및 증발을 통해 과립체 제조	- rpm, 건조온도, 습도 등 공정 조건에 영향을 많이 받음 - 구형 morphology 형성 가능
그레놀레이션	결합제를 이용하여 코팅용 나노 분말을 응집시킨 후 sieving 및 건조를 거쳐 과립체 제조	- 과립체의 강도 확보 어려움 - 구형 morphology 형성 어려움
가소결→해쇄	나노 코팅 분말을 가소결한 후 해쇄기를 통해 미분화시켜 과립체 제조	

[0058] 도 1은 과립화된 분말의 샘플 이미지를 보인 것으로, 10~50nm의 입도 분포를 갖는 나노 크기의 분말을 스프레이 드라이 공정을 이용하여 30~100 μ m 크기를 갖는 용사에 적합한 입도 분포를 갖는 분말로 과립화한다.

[0059] 과립화 후에는 과립 분말의 과립강도를 향상시키기 위하여 하소 및 가소결 처리를 한다.

[0060] 도 2는 과립 분말의 강도 향상을 위한 하소 및 가소결 조건을 도시한 것이다.

[0061] 다음은 b)단계로, 비금속 또는 금속 모재를 예열한다.

[0062] 일반적으로 플라즈마 용사의 경우, 모재는 상온 상태에서 코팅이 이루어지는데, 모재의 예열을 통하여 코팅 피막의 구조를 제어함으로써 연속적으로 성장하는 코팅층의 균일성을 확보하고, 다공성의 나노 존(Nano Zone)을 제외한 코팅층의 치밀화를 통해 열팽창계수를 제어함으로써 모재와 코팅층 간의 열팽창계수 차에 의한 박리 및 크랙 발생을 제어함으로써 모재와 코팅층 간의 부착력 확보가 가능하다.

[0063] 도 7은 모재의 예열온도에 따른 splat 형상 및 코팅피막의 단면 이미지를 보인 것으로, 도 7을 참조하면 모재의 예열 온도가 높을수록 splat의 형상이 splashed 형상에서 disk 형상으로 변화되며, disk 형상의 splat이 고밀도 코팅피막의 형성에 유리하다.

[0064] 이에 따라 도 7에서 볼 수 있는 바와 같이 모재의 예열 온도가 높을수록 치밀한 코팅피막이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0065] 이때 상기 모재는 100℃ 이상의 온도로 예열처리되는 것이 바람직하다.

[0066] 다음은 c)단계로, 예열된 비금속 또는 금속 모재의 표면에 고용점의 금속 또는 산화물계 세라믹으로 중간층을 형성한다.

[0067] 모재와 코팅층 사이에 모재와 코팅층 간의 확산에 의한 반응을 방지함으로써 코팅층의 손실에 의한 접합 계면의 약화 및 부착력의 약화에 기인한 박리를 방지하고자 중간층을 형성한다.

[0068] 중간층을 이루는 소재는 기본적으로 고용점 금속(텅스텐(W), 몰리브데넘(Mo) 등) 및 산화물계 세라믹 소재가 포함되며, 특히 카본계 모재에 있어서는 알루미늄(Al) 및 희토류계 산화물의 경우 1,400℃ 이상의 환원성 또는 진공 분위기에서 탄화물 형성이 용이하여 코팅층의 손실에 의한 접합 계면의 약화를 가져올 수 있으므로 고용점 금속(W, Mo 등)의 중간층 소재가 적합하다.

[0069] 중간층의 경우 코팅 소재의 특성에 따라 APS(Atmospheric Plasma Spray) 또는 VPS(Vacuum Plasma Spray)를 적용할 수 있으며 본 실시 예에서는 APS 공정을 적용하여 중간층 코팅을 진행한다.

[0070] 도 3은 흑연 모재에 몰리브데넘(Mo)을 APS 공정을 이용하여 전력 레벨에 따라 코팅한 샘플 이미지이며, 약 1% 정도의 기공도를 갖는 치밀한 코팅층을 형성한다.

[0071] 탑(Top) 코팅층의 소재로 란탄족계 산화물, Y+Yb+Al 복합 산화물 및 이트리아(Yttria)+지르코니아(Zirconia) 혼합 산화물 등을 코팅층 소재로 적용하고 있으며, 코팅층의 로스팅(Roasting)을 통한 부착력 향상, 지르코니아

(Zirconia)의 상 배어를 통한 미세 균열을 형성시킴으로써 상변화에 의한 소재의 부피 변화를 완화한다.

- [0072] 해외 선진사의 경우 코팅층 소재로 란탄족계 산화물, Y+Yb+Al 복합 산화물 및 이트리아(Yttria)+지르코니아(Zirconia) 혼합 산화물 등을 코팅층 소재로 적용하고 있으며, 코팅층의 로스팅(Roasting)을 통한 부착력 향상, 지르코니아(Zirconia)의 상 배어를 통한 미세 균열을 형성시킴으로써 상변화에 의한 소재의 부피 변화를 완화하고자 하였다.
- [0073] 본 발명에서 열팽창계수는 다른 산화물계 소재에 비하여 다소 큰 편이나($10.x \times 10^{-6}$), 상변화에 따른 부피 변화가 상대적으로 적은(약 5%) 지르코니아(Zirconia)를 기반으로 한 코팅층을 형성한다.
- [0074] 상기한 세라믹 코팅층은 지르코니아 단일 소재로의 코팅도 가능하나, 고온에서의 안정성을 확보하기 위하여 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 등 지르코니아 기반의 소재에 지르코니아와 열팽창계수에 차이가 있는 이종의 세라믹 소재를 첨가함으로써 열팽창계수 차에 의한 압축응력 및 인장응력을 상쇄함과 동시에 온도에 따른 상 변화를 억제하는 효과를 주는 것이 더 바람직하다.
- [0075] 도 4는 본 발명의 일 실시 예에 따른 이종 세라믹 소재의 첨가에 따른 응력 상쇄 효과를 도시한 것이다.
- [0076] 다음은 d)단계로, 비금속 또는 금속 모재에 형성된 중간층 표면에 제조된 분말 응집체로 코팅층을 형성한다.
- [0077] 모재와 코팅층 간의 열팽창계수 차이 및 코팅 소재의 상변화에 따른 부피 변화를 완화함으로써 박리 및 크랙이 없는 부착력이 우수한 코팅층을 형성하기 위하여 분말 응집체를 적용하여 코팅층에 부분적으로 다공성의 나노 존(Nano Zone)을 형성한다.
- [0078] 고온점의 세라믹 소재를 코팅하기 위해서는 플라즈마(Plasma) 용사 공정의 적용이 필요하다.
- [0079] 플라즈마 용사 공정의 경우 치밀한 코팅층을 얻기 위하여 세라믹 원료 분말을 완전 용융시켜 모재에 분사하게 된다.
- [0080] 그러나 분말 응집체를 적용하여 코팅층에 부분적으로 다공성을 유지하는 나노 존(Nano Zone)을 형성하기 위해서는 용사 시 원료 분말의 완전 또는 부분 용융이 혼합된 형태의 분사가 필요하다.
- [0081] 전압, 전류 등 플라즈마 용사 조건의 제어를 통해서 코팅 소재별로 부분 용융된 분말의 증착부에서 분말 응집체의 다공성 특성을 확보할 수 있으며, 나노 존(Nano zone)을 통해 확보한 다공성으로 코팅층 내부 비표면적의 상승을 유도할 수 있다.
- [0082] 세라믹 소재의 경우, 전기 절연체로서 자유전자가 부족하기 때문에 열 전달은 주로 격자 진동에 의한 포논(Phonon)에 의해 일어난다.
- [0083] 다공성의 나노 존(Nano Zone) 형성 시 다공성 및 나노 입자의 입계에 의해 포논의 산란 현상을 촉진하게 되고 이에 따라 열전도도가 감소하게 된다.
- [0084] 이는 곧 열차단의 통로로서 활용되며 이를 통한 내열특성의 향상이 가능해진다.
- [0085] 또한, 완전 용융된 원료 분말의 증착부는 μm 분말 사용 대비 고밀도의 코팅층을 형성하므로 내열특성을 갖추면서도 치밀한 코팅막을 형성하게 된다.
- [0086] 이와 같은 바이모달 구조(Bimodal structure)는 플라즈마 용사에서 원료 분말의 용융 정도를 조절할 수 있는 변수들을 제어함으로써 분말 응집체의 완전/부분 용융 형태를 조성할 수 있으며, 대표적인 변수로는 용사 건과 모재 사이의 거리, 전력 레벨 및 원료 분말 공급 속도, 공급 가스가 있다.
- [0087] 도 5는 다공성 나노 존(Nano Zone) 형성 원리를 나타낸 모식도이고, 도 6은 탑(Top) 코팅층에 형성된 다공성 나노 존(Nano Zone)의 샘플 이미지이다.
- [0088] 도 6을 참조하면, 완전 용융된 액적에 의해 코팅된 부분은 치밀한 코팅층을 형성하고, 부분 용융된 액적에 의해 코팅된 부분은 나노 크기의 입자로 구성된 다공성 나노 존(Nano Zone)을 형성한다.
- [0089] 이와 같이 원료 분말로써 나노 분말 응집체를 적용하고, 플라즈마 용사 시 공정조건 제어를 통해 원료 분말의 완전/부분 용융을 제어함으로써 부분적으로 다공성의 나노 존(Nano Zone)을 형성, 반복적인 열 사이클(Cycle) 환경에서 내열성 및 열 내구성이 우수한 코팅층을 제조한다.
- [0090] 아래의 [표 4]에 상용 제품인 $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ 코팅층과 본 발명의 실시예에 따른 Al-YSZ 코팅층의 고온 노출 평

가(5회) 및 경도 시험 data를 비교하였다.

표 4

	Yb ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ 코팅	Al-YSZ Nano 구조 코팅
고온(1,450℃) 노출 평가	코팅층 최상부 수직 크랙 발생	양호 (나노 존 분포 감소 향상)
경도(HV)	365.6	630.88

고온 노출 평가 후 상용품 대비 크랙 발생 없는 양호한 코팅층을 유지하고 있는 것을 확인하였으며, 모재 예열/냉각속도 제어를 통해 다공성 나노 존 이외에는 치밀한 코팅부를 형성함으로써 상용품 대비 높은 경도값을 나타내는 것을 알 수 있다.

다공성 나노 존(Nano Zone)이 형성된 코팅층의 경우 반복적인 열 사이클 환경에 노출됨에 따라 코팅층의 소결 현상에 의하여 다공성 나노 존(Nano Zone)의 비율이 점차 감소하게 된다.

다공성 나노 존(Nano Zone)의 감소에 따라 내열성도 완만하게 감소하게 된다.

소결 현상에 의한 다공성 나노 존(Nano Zone) 비율의 감소를 완화하고, 수명 향상을 위하여 각 층마다 다공성 나노 존(Nano Zone)의 비율을 달리한 다층 구조의 코팅층을 형성한다.

도 8과 같이 최상층으로 갈수록 다공성 나노 존의 비율이 적은 코팅층을 코팅함으로써 상대적으로 치밀한 코팅층을 최상층에 배열해서 마모, 경도 등 기계적 특성이 보다 요구되는 최상층의 특성을 만족하고, 최하층으로 갈수록 다공성 나노 존의 비율을 증가시킴으로써 높은 열 용력을 상쇄, 열 변형적응성이 높은 코팅층을 배치한다.

또한, 다공성 나노 존 비율이 각기 다른 코팅층을 다층 구조(Multi-layer)로 코팅할 경우, 도 9에 도시한 바와 같이 불완전한 계면이 형성되고 이러한 불완전한 계면을 통해 열전도가 진행되면서 온도 감소가 발생한다.

이에 따라 불완전 계면을 갖는 다층 구조의 코팅층의 경우 상대적으로 낮은 열전도도를 갖게 되고 모재의 열 내구성 향상에 기여한다.

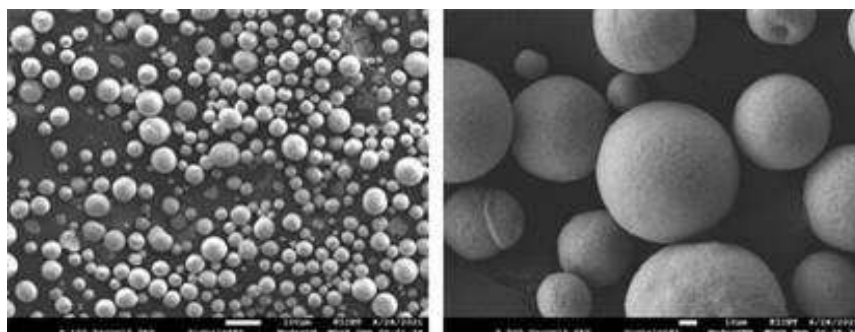
도 10에 다공성 나노 존 비율이 각기 다른 단층 구조의 코팅층과 다층 구조 코팅층의 열전도도를 비교하여 나타내었다.

따라서 본 발명은 용사(Thermal Spray) 코팅법을 적용하였으며 코팅 소재로는 나노 분말을 적용, 용사 시 공정 변수의 제어를 통하여 코팅 분말의 완전/불완전 용융을 제어함으로써 세라믹 코팅층에 부분적으로 다공성의 나노 존(Nano Zone)을 형성하고, 모재의 예열을 통하여 다공성 나노 존(Nano Zone) 이외의 부분은 치밀한 코팅층을 형성함으로써 반복적인 열 사이클 환경에서 코팅층의 부피 변화를 완화하고, 소재 간 열 특성 차이를 완화함으로써 내구성 및 내열성을 확보하고자 한다.

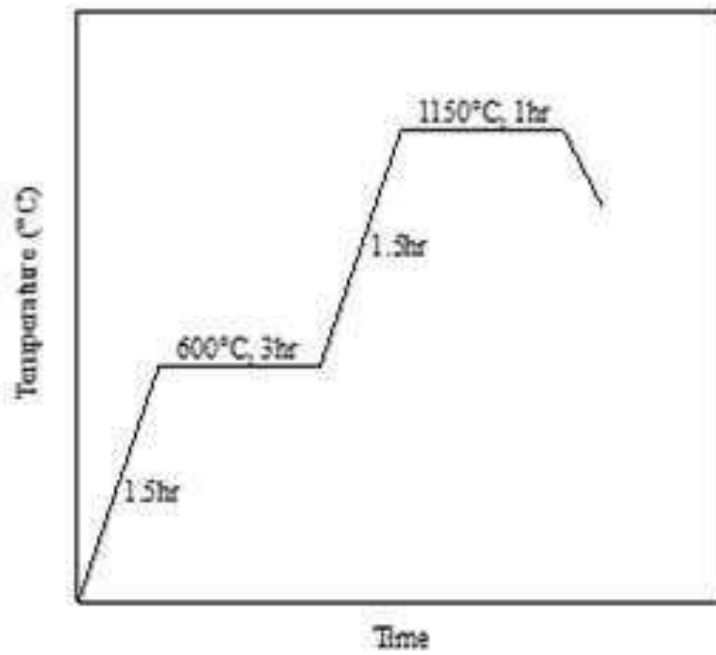
본 발명은 도면에 도시된 실시 예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시 예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

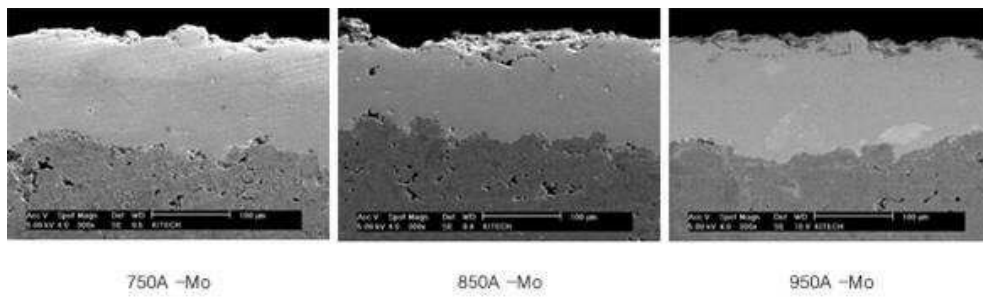
도면1



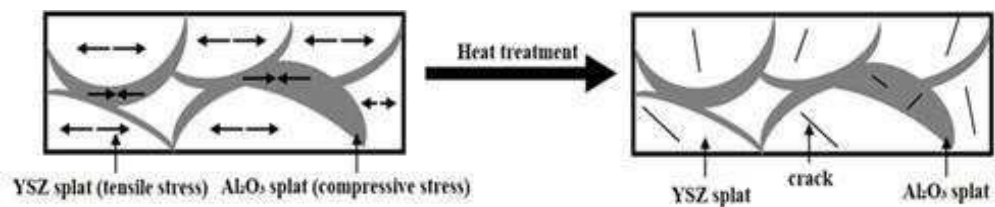
도면2



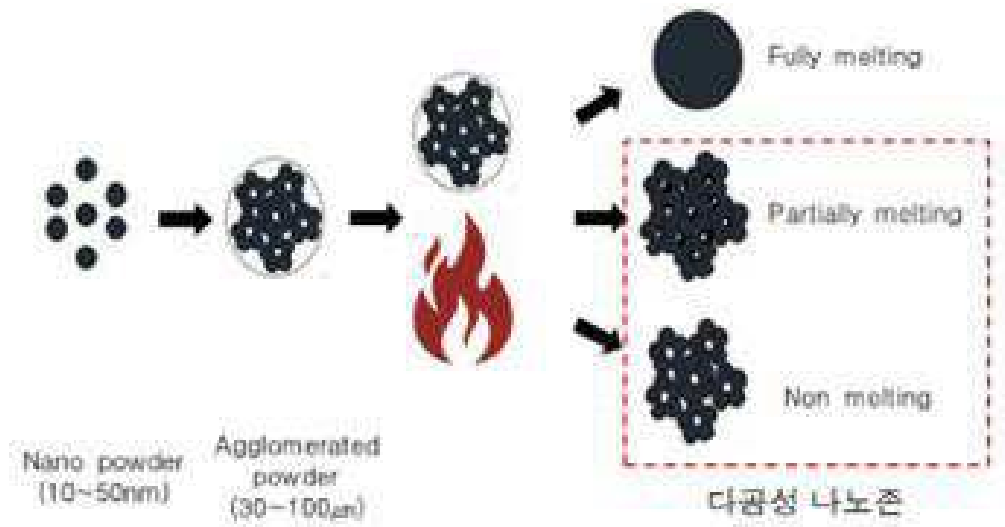
도면3



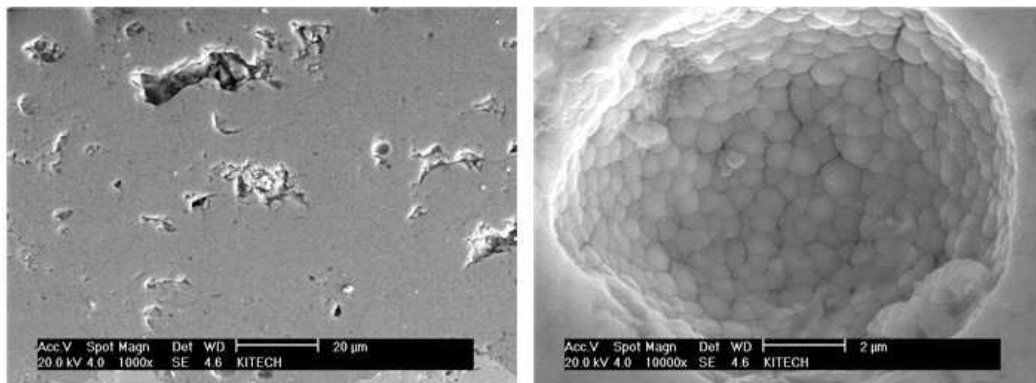
도면4



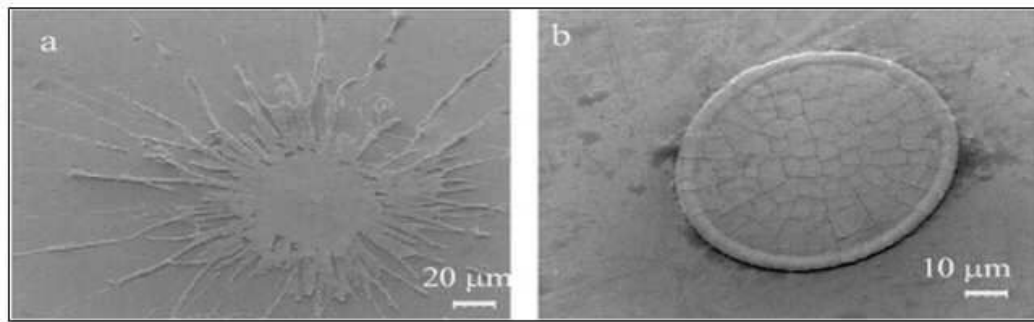
도면5



도면6



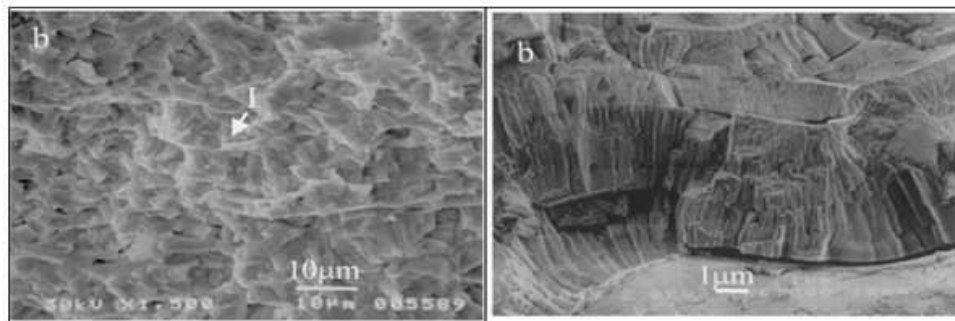
도면7



저온 모재(100°C)

고온 모재(300°C)

[splat 형상]

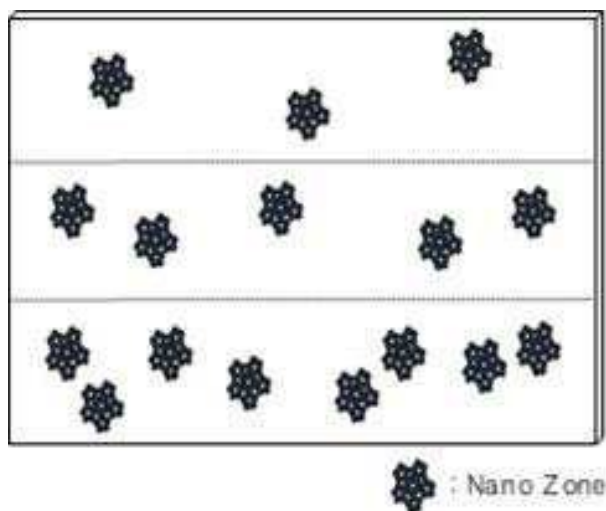


저온 모재(100°C)

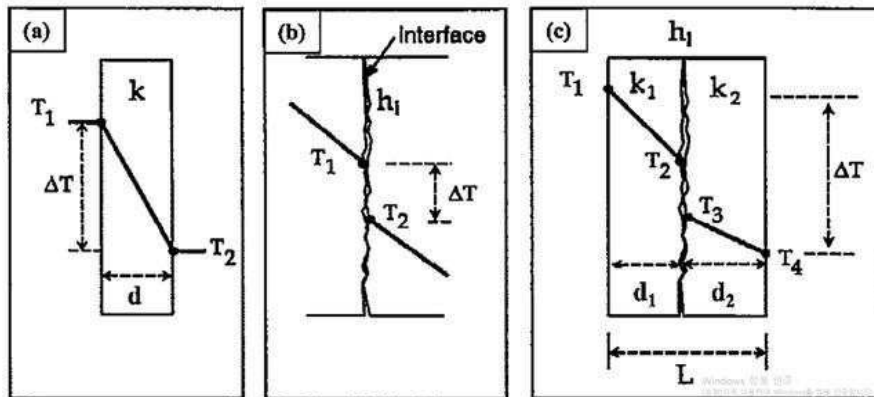
고온 모재(300°C)

[코팅피막 단면]

도면8



도면9



도면10

