



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0133452
(43) 공개일자 2024년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 4/11 (2016.01) C23C 28/00 (2006.01)
C23C 28/04 (2006.01) C23C 4/02 (2006.01)
C23C 4/134 (2016.01)

(52) CPC특허분류

C23C 4/11 (2016.01)
C23C 28/048 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0027384

(22) 출원일자 2023년02월28일

심사청구일자 2023년02월28일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)

베델원 주식회사

서울특별시 성동구 아차산로 120 (성수동2가)

(72) 발명자

현승균

인천광역시 연수구 센트럴로 194, 202동 804호 (송도동, 더샵 센트럴파크2)

김중균

경기도 오산시 내삼미로 142, 109동 1903호 (내삼 미동, 오산대역호반써밋)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

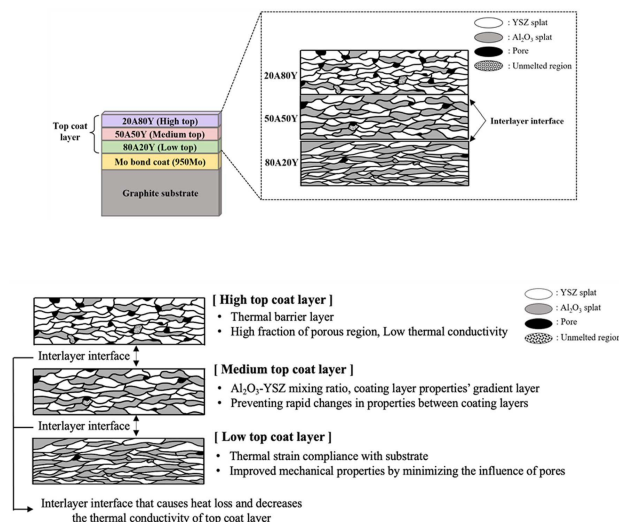
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 다층 구조 비접착 보호 코팅법

(57) 요약

본 발명은 마이크로미터(μm) 사이즈를 가지는 2종 이상의 세라믹 소재로 조성되며, 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물을 준비하는 단계, 모재를 예열하는 단계, 예열된 모재의 표면에 중간층을 형성하는 단계, 모재에 형성된 중간층 표면에 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물로 다층(Multi-layer)의 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는, 비금속 또는 금속 모재에 대한 세라믹 용사 코팅 기술을 개발, 확보함으로써 비금속 또는 금속 모재에 대한 배리어 코팅(Barrier Coating)이 요구되는 분야에서의 생산성 향상, 수입 대체를 통한 원가절감 등의 효과를 얻을 수 있는 비금속 또는 금속 모재 상에 다층 구조 비접착 보호 코팅법을 제공한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C23C 28/30 (2013.01)

C23C 4/02 (2013.01)

C23C 4/134 (2016.01)

(72) 발명자

박태희

인천광역시 연수구 컨벤시아대로 252번길 50

봉현민

인천광역시 남동구 논현로 106, 609동 1103호 (논현동, 어진마을 한화 꿈에그린)

권식철

경기도 부천시 연동로 146-25, A동 2층 A-201호 (옥길동, 도노힐)

강승구

인천광역시 남동구 논고개로68번길 34, 405동 2501호 (논현동, 논현센트럴뷰)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425162342

과제번호 S3106593

부처명 중소벤처기업부

과제관리(전문)기관명 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 산학연 Collabo R&D

연구과제명 용사 코팅법을 이용한 비금속계 모재 코팅 기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 베델원(주) 표면처리연구센터

연구기간 2021.06.01 ~ 2023.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 마이크로미터(μm) 사이즈를 가지는 2종 이상의 세라믹 소재로 조성되며, 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물을 준비하는 단계;
- b) 모재를 예열하는 단계;
- c) 예열된 모재의 표면에 중간층을 형성하는 단계; 및
- d) 모재에 형성된 중간층 표면에 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물로 다층(Multi-layer)의 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 다층 구조 비접착 보호 코팅법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 a)단계인 마이크로미터(μm) 사이즈를 가지는 2종 이상의 세라믹 소재로 조성되며, 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물을 준비하는 단계에서,

상기 세라믹 소재는

산화물계 세라믹 분말로, $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 의 크기를 가지는 다층 구조 비접착 보호 코팅법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

d)모재에 형성된 중간층 표면에 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물로 다층(Multi-layer)의 코팅층을 형성하는 단계에서

상기 모재에 가까운쪽으로 갈수록 열팽창 특성이 큰 세라믹 소재의 비율이 더 높은 세라믹 복합 분말조성물로 형성된 코팅층이 순차적으로 배치되는 다층 구조 비접착 보호 코팅법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 다층의 코팅층은

$\{(1-x)\text{wt.}\% \text{ A} + (x)\text{wt.}\% \text{ B}\}$ 의 혼합 비율을 가지는 제1세라믹 복합 분말조성물로 형성된 제1코팅층,

$\{(1-y)\text{wt.}\% \text{ A} + (y)\text{wt.}\% \text{ B}\}$ 의 혼합 비율을 가지는 제2세라믹 복합 분말조성물로 형성된 제2코팅층,

$\{(1-z)\text{wt.}\% \text{ A} + (z)\text{wt.}\% \text{ B}\}$ 의 혼합 비율을 가지는 제3세라믹 복합 분말조성물 조성된 제3코팅층을 포함하며,

상기 제1코팅층의 x 값은 제2코팅층의 y 값보다 크고, 제3코팅층의 z 값은 제2코팅층의 y 값보다 큰 다층 구조 비접착 보호 코팅법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 제1세라믹 복합 분말조성물은 (80wt.% A + 20wt.% B)의 혼합 비율을 가지며, 제2세라믹 복합 분말조성물은 (50wt.% A + 50wt.% B)의 혼합 비율을 가지고, 제3세라믹 복합 분말조성물은 (20wt.% A + 80wt.% B)의 혼합 비율을 가지는 다층 구조 비접착 보호 코팅법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 세라믹 복합 분말조성물은

알루미나(Alumina), 지르코니아(Zirconia)계, 이터븀 옥사이드(Yb2O3), YAG(Yttrium Aluminum Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) 중 선택된 2종 이상의 소재로 혼합 조성되는 다층 구조 비접착 보호 코팅법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 b)단계인 모재를 예열하는 단계에서,

상기 모재는 100℃ 이상의 온도로 예열 처리되는 다층 구조 비접착 보호 코팅법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 모재는 비금속 또는 금속으로 이루어지며,

상기 중간층은 고용점의 금속 또는 산화물계 세라믹으로 이루어지는 다층 구조 비접착 보호 코팅법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 중간층은

금속몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), NiCrAlY, 알루미나, 지르코니아, 이터븀 옥사이드(Yb2O3) 중 적어도 어느 하나의 소재로 조성되는 다층 구조 비접착 보호 코팅법.

청구항 10

청구항 1 또는 청구항 8에 있어서,

상기 중간층은

APS(Atmospheric Plasma Spray) 또는 VPS(Vacuum Plasma Spray) 공법으로 형성되는 다층 구조 비접착 보호 코팅법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

d)모재에 형성된 중간층 표면에 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물로 다층(Multi-layer)의 코팅층을 형성하는 단계에서

상기 코팅층은 100 ~ 200 μ m의 두께를 가지는 다층 구조 비접착 보호 코팅법.

청구항 12

청구항 1 또는 청구항 11에 있어서,

상기 다층의 코팅층은

APS(Atmospheric Plasma Spray) 또는 VPS(Vacuum Plasma Spray) 공법으로 형성되는 다층 구조 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 코팅층이 형성됨으로써, 비금속계 모재의 표면 특성을 개선하고, 열 충격 특성, 열팽창계수 등 열 특성의 개선 및 금속/비금속계 소재와의 반응성 등 화학적 안정성의 확보가 가능하고, 특히 금속 모재에 세라믹계 코팅층이 형성될 경우 금속 모재의 작동 온도 한계를 극복하고, 금속 소재의 수명 연장을 가능하게 하는 다층 구조 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 배리어 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 경쟁력을 확보	

[0005] 그리고 국내 용사 코팅 기술의 경우, 금속 모재의 사용 온도 한계를 극복하고, 모재에 대한 코팅층의 단열 효과

를 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 알루미나 코팅층 형성에 대한 용사 기술이 일부 진행되어 왔다.

- [0006] 그러나 알루미나의 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 알루미나계 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 산화물을 코팅하고, 플라즈마를 이용하여 코팅층을 로스팅(roasting)함으로써 부착력 및 내식성을 향상시켜 약 20 회 이상의 열 사이클을 견디는 우수한 코팅층을 형성하였으나, 코팅 원료가 되는 란탄족계 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→탄탄족 산화물 용사 코팅→플라즈마 로스팅	3공정	· 코팅층과 모재와의 반응을 방지하기 위한 중간층 코팅 · 반복적인 열 사이클 환경에서 코팅층의 내구성이 우수한 탄탄족 산화물을 플라즈마 용사 코팅 · 내식성 향상을 위한 코팅층의 플라즈마 로스팅 · 원료분말: 수십 μm급 분말 · 코팅층 두께: 20~400μm	· 고가격의 탄탄족 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 μm급 분말 · 코팅층 두께이상: 10μm	· 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 μm급 분말→과립 분말 제조. · 코팅층 두께: 200~1000μm.	· 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: 100~200μm. · 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 다층 구조 비접착 보호 코팅법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0027] 본 발명에 따른 다층 구조 비접착 보호 코팅법은, a)마이크로미터(μm) 사이즈를 가지는 2종 이상의 세라믹 소재로 조성되며, 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물을 준비하는 단계, b)모재를 예열하는 단계, c)예열된 모재의 표면에 중간층을 형성하는 단계, d)모재에 형성된 중간층 표면에 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물로 다층(Multi-layer)의 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 a)단계인 마이크로미터(μm) 사이즈를 가지는 2종 이상의 세라믹 소재로 조성되며, 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물을 준비하는 단계에서, 상기 세라믹 소재는 산화물계 세라믹 분말로, 10 ~ 150 μm 의 크기를 가질 수 있다.
- [0029] 또한, d)모재에 형성된 중간층 표면에 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물로 다층(Multi-layer)의 코팅층을 형성하는 단계에서 상기 모재에 가까운쪽으로 갈수록 열팽창 특성이 큰 세라믹 소재의 비율이 더 높은 세라믹 복합 분말조성물로 형성된 코팅층이 순차적으로 배치될 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 다층의 코팅층은 $\{(1-x)\text{wt.}\% \text{ A} + (x)\text{wt.}\% \text{ B}\}$ 의 혼합 비율을 가지는 제1세라믹 복합 분말조성물로 형성된 제1코팅층, $\{(1-y)\text{wt.}\% \text{ A} + (y)\text{wt.}\% \text{ B}\}$ 의 혼합 비율을 가지는 제2세라믹 복합 분말조성물로 형성된 제2코팅층, $\{(1-z)\text{wt.}\% \text{ A} + (z)\text{wt.}\% \text{ B}\}$ 의 혼합 비율을 가지는 제3세라믹 복합 분말조성물 조성된 제3코팅층을 포함하며, 상기 제1코팅층의 x값은 제2코팅층의 y값보다 크고, 제3코팅층의 z값은 제2코팅층의 y값보다 클 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 제1세라믹 복합 분말조성물은 (80wt.% A + 20wt.% B)의 혼합 비율을 가지며, 제2세라믹 복합 분말조성물은 (50wt.% A + 50wt.% B)의 혼합 비율을 가지고, 제3세라믹 복합 분말조성물은 (20wt.% A + 80wt.% B)의 혼합 비율을 가질 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 세라믹 복합 분말조성물은 알루미나(Alumina), 지르코니아(Zirconia)계, 이터븀 옥사이드(Yb2O3), YAG(Yttrium Aluminum Garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 중 선택된 2종 이상의 소재로 혼합 조성될 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 b)단계인 모재를 예열하는 단계에서, 상기 모재는 100℃ 이상의 온도로 예열 처리될 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 모재는 비금속 또는 금속으로 이루어지며, 상기 중간층은 고용점의 금속 또는 산화물계 세라믹으로 이루어질 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 중간층은 금속몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W), NiCrAlY, 알루미나, 지르코니아, 이터븀 옥사이드(Yb2O3) 중 적어도 어느 하나의 소재로 조성될 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 중간층은 APS(Atmospheric Plasma Spray) 또는 VPS(Vacuum Plasma Spray) 공법으로 형성될 수 있다.
- [0037] 또한, d)모재에 형성된 중간층 표면에 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물로 다층(Multi-layer)의 코팅층을 형성하는 단계에서 상기 코팅층은 100 ~ 200 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 다층의 코팅층은 APS(Atmospheric Plasma Spray) 또는 VPS(Vacuum Plasma Spray) 공법으로 형성될 수 있다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명에 따른 다층 구조 비접착 보호 코팅법에 의해 나타나는 효과는 다음과 같다.
- [0041] 비금속 모재에 대한 세라믹 용사 코팅 기술을 개발, 확보함으로써 비금속 모재에 대한 배리어 코팅(Barrier Coating)이 요구되는 분야에서의 생산성 향상, 수입 대체를 통한 원가절감 등의 효과를 얻을 수 있다.
- [0042] 또한, 항공우주, 자동차, 의료 산업용 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 따른 모재의 예열온도에 따른 splat 형상 및 코팅피막의 단면을 보인 이미지이

다.

도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따라 흑연 모재에 몰리브덴(Mo)을 APS 공정을 이용하여 전력 레벨에 따라 코팅한 샘플 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 이중 세라믹 소재의 첨가에 따른 응력 상쇄 효과를 도시한 참고도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시 예에 따른 다층(Multi-layer) 구조 알루미늄-YSZ 복합 코팅층의 모식도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 탑(Top) 코팅층에 형성된 다층(Multi-layer) 구조의 SEM Image이다.

도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따라 코팅된 알루미늄-YSZ 혼합 비율에 따른 SEM Image이다.

도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따라 코팅된 알루미늄-YSZ 혼합 비율에 따른 상대변화길이 및 열팽창계수이다.

도 8은 본 발명의 일 실시 예에 따라 코팅된 알루미늄-YSZ 혼합 비율에 따른 단일 코팅층 및 다층(Multi-layer) 코팅층의 상대변화길이 및 열팽창계수이다.

도 9는 본 발명의 일 실시 예에 따라 불완전한 계면이 형성되는 상태를 보인 모식도이다.

도 10은 본 발명의 일 실시 예에 따라 코팅된 다층(Multi-layer) 구조의 코팅층과 단일 코팅층의 온도에 따른 열전도도를 비교해서 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 항공우주, 자동차, 의료 산업용 MRO 분야 등의 금속 모재에 대한 세라믹 용사 코팅을 통해 열충격 특성, 내구성, 부착력 및 내열성이 우수한 다층 구조 비접착 보호 코팅법에 관한 것이다.
- [0048] 본 발명의 일 실시 예에 따른 다층 구조 비접착 보호 코팅법은 a)마이크로미터(μm) 사이즈를 가지는 2종 이상의 세라믹 소재로 조성되며, 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물을 준비하는 단계; b)모재를 예열하는 단계; c)모재의 표면에 중간층을 형성하는 단계; 및 d)모재에 형성된 중간층 표면에 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물로 다층(Multi-layer)의 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는데, 도면을 참조하여 단계 별로 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.
- [0049] 먼저, a)단계로, 마이크로미터(μm) 사이즈를 가지는 2종 이상의 세라믹 소재로 조성되며, 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물을 준비한다.
- [0050] 여기서, 상기 세라믹 소재는 산화물계 세라믹 소재의 분말로, 알루미늄(Alumina), 지르코니아(Zirconia)계, 이터븀 옥사이드(Yb2O3), YAG(Yttrium Aluminum Garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 일 수 있다.
- [0051] 그리고, 상기 세라믹 복합 분말조성물은 알루미늄(Alumina), 지르코니아(Zirconia)계, 이터븀 옥사이드(Yb2O3), YAG(Yttrium Aluminum Garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 중 선택된 2종 이상의 이종(異種) 소재로 혼합 조성된다.
- [0052] 이때, 상기 복수의 세라믹 복합 분말조성물은 각각 2종 이상의 세라믹 소재로 조성되며, 각각의 세라믹 복합 분말조성물은 서로 다른 혼합 비율을 가지게 된다.
- [0053] 여기서, 복수로 준비되는 세라믹 복합 분말조성물에서 각 세라믹 소재가 혼합되는 비율은 다층(Multi-layer) 구조에서 요구되는 열적, 물리적 특성에 따라 달리 조성될 수 있다. 구체적으로 제1코팅층을 형성하는 제1세라믹 복합 분말조성물은 $\{(1-x)\text{wt.}\% \text{ A} + (x)\text{wt.}\% \text{ B}\}$ 의 혼합 비율로 조성되며, 제2코팅층을 형성하는 제2세라믹 복합 분말조성물은 $\{(1-y)\text{wt.}\% \text{ A} + (y)\text{wt.}\% \text{ B}\}$ 의 혼합 비율로 조성되며, 제3코팅층을 형성하는 제3세라믹 복합 분말

조성물은 $\{(1-z)\text{wt.}\% \text{ A} + (z)\text{wt.}\% \text{ B}\}$ 의 혼합 비율로 조성될 수 있다.

- [0054] 이때, 상기 세라믹 복합 분말조성물 중 제1코팅층을 조성하는 제1세라믹 복합 분말조성물의 x 값은 제2코팅층의 y 값보다 크고, 제3코팅층의 z 값은 제2코팅층의 y 값보다 큰 값을 가질 수 있다. 이에 대해 수치적으로 한정된 실시 예로 복수의 세라믹 복합 분말조성물에서 각 세라믹 소재가 혼합되는 비율은 제1세라믹 복합 분말조성물은 $(80\text{wt.}\% \text{ A} + 20\text{wt.}\% \text{ B})$, 제2세라믹 복합 분말조성물은 $(50\text{wt.}\% \text{ A} + 50\text{wt.}\% \text{ B})$, 제3세라믹 복합 분말조성물은 $(20\text{wt.}\% \text{ A} + 80\text{wt.}\% \text{ B})$ 의 혼합 비율로 조성될 수 있으나, 이에 한정하지 않음은 물론이다.
- [0055] 본 발명의 일 실시 예에 따른 비금속/금속 모재의 코팅층을 형성하는 세라믹 복합 분말조성물 제조방법의 실시 예를 Alumina-YSZ 복합소재에 대한 예로 살펴보면 다음과 같다.
- [0056] 플라즈마 용사에 있어서 일반적으로 최적의 원료 분말 크기는 $10\sim 150\mu\text{m}$ 를 얘기하는데, 원료 분말의 입자 크기에 따라 입자의 운동에너지에 차이가 발생하고, 이로 인해 코팅층의 밀도 및 용착 효율 등이 영향을 받게 된다.
- [0057] 또한, 원료 분말 입자 크기에 따라 분말 입자의 열 함량의 차이가 나타나고 입자의 변형율 및 접착 강도 등과 같은 코팅층의 물성에도 영향을 주게 된다.
- [0058] 따라서 본 발명의 일 실시 예에서는 $10\sim 150\mu\text{m}$ 의 입자 크기 분포를 갖는 마이크로미터(μm) 사이즈의 Alumina 및 YSZ 분말을 적용한 것으로 설명될 수 있다.
- [0059] 여기서, 이후 설명될 다층의 코팅층을 형성하는 세라믹 복합 분말조성물의 혼합 비율은 하층→상층으로 갈수록 YSZ의 비율이 높아지도록 제1세라믹 복합 분말조성물 $80\text{wt.}\% \text{ Alumina} + 20\text{wt.}\% \text{ YSZ}$, 제2세라믹 복합 분말조성물 $50\text{wt.}\% \text{ Alumina} + 50\text{wt.}\% \text{ YSZ}$, 제3세라믹 복합 분말조성물 $20\text{wt.}\% \text{ Alumina} + 80\text{wt.}\% \text{ YSZ}$ 의 비율로 혼합 조성될 수 있다. 즉, 복수의 세라믹 복합 분말조성물의 혼합 비율은 열팽창 특성을 달리하도록 조성될 수 있다. 이때, 조성된 복수의 세라믹 복합 분말조성물은 이후 설명될 모재에 가까운 쪽으로 갈수록 형성된 코팅층의 Alumina 비율이 높아지면서 열팽창 특성이 커지게 할 수 있다.
- [0060] 이때, 세라믹 복합 분말조성물의 혼합은 이종(異種) 분말 입자 간의 상대적인 위치교환을 통한 외력에 의해 수행되어지며 볼밀(Ball-mill), 더블콘 믹서(Double cone mixer), V-mixer 등 분말 혼합에 적합한 다양한 방법으로 적용될 수 있다. 그리고, 용사 전 세라믹 복합 분말조성물을 혼합하지 않고 용사 시 분말 피더(Feeder)를 분말 종류별로 각각 설치하여 혼합 중량비에 따라 분말의 피딩(Feeding) 속도를 조정하여 혼합 비율에 맞도록 분말을 동시에 분사하여 용사를 진행할 수도 있다. 본 발명에서는 볼밀을 이용하여 세라믹 복합 분말조성물의 혼합 조성이 진행될 수 있다.
- [0061] 다음은 b)단계로, 이후 설명될 중간층과 코팅층이 형성될 모재를 예열한다. 여기서, 모재는 비금속 또는 금속으로 이루어질 수 있다.
- [0062] 일반적으로 플라즈마 용사의 경우, 모재의 온도를 상온으로 유지하여 모재에 열 변형 및 조직변화가 일어나지 않도록 상온 상태에서 코팅이 이루어지는데, 모재의 예열을 통하여 열 응력을 최소화하고 코팅 피막의 구조를 제어함으로써 연속적으로 성장하는 코팅층의 고밀도화 및 균일성 확보가 가능하다.
- [0063] 도 1은 모재의 예열온도에 따른 splat 형상 및 코팅피막의 단면 이미지를 보인 것으로, 도 1을 참조하면 모재의 예열 온도가 높을수록 splat의 형상이 splashed 형상에서 disk 형상으로 변화되며, disk 형상의 splat이 고밀도 코팅피막의 형성에 유리하다.
- [0064] 이에 따라 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이 모재의 예열 온도가 높을수록 치밀한 코팅피막이 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0065] 이때, 상기 모재는 100°C 이상의 온도로 예열처리 되는 것이 바람직하다.
- [0066] 다음은 c)단계로, 예열된 비금속 또는 금속으로 이루어진 모재의 표면에 중간층을 형성한다.
- [0067] 여기서, 상기 중간층은 모재와 코팅층 사이에 배치되어, 모재와 코팅층 간의 확산에 의한 반응을 방지함으로써 코팅층의 손실에 의한 접합 계면의 약화 및 부착력의 약화에 기인한 박리를 방지한다.
- [0068] 이때, 상기 중간층을 이루는 소재는 기본적으로 고용점 금속(텅스텐(W), 몰리브데넘(Mo) 등) 또는 산화물계 세라믹 소재가 포함될 수 있다, 특히 카본계 모재에 있어서는 알루미늄(Al) 및 희토류계 산화물의 경우 $1,400^{\circ}\text{C}$ 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. 구체적으로 중간층은 금속몰리브데넘(Mo), 텅스

텐(W), NiCrAlY, 알루미늄, 지르코니아, 이터븀 옥사이드(Yb2O3) 중 적어도 어느 하나의 소재로 조성될 수 있다.

- [0069] 상기 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 코팅이 수행될 수 있다.
- [0070] 도 2는 흑연 모재에 몰리브덴(Mo)을 APS 공정을 이용하여 전력 레벨에 따라 코팅한 샘플 이미지이다. 도 2를 참조하면 모재 표면에 약 1% 정도의 기공도를 갖는 치밀한 코팅층이 형성됨을 알 수 있다.
- [0071] 여기서, 탑(Top) 코팅층의 소재로는 란타늄계 산화물, Y+Yb+Al 복합 산화물 및 이트리아(Yttria)+지르코니아(Zirconia) 혼합 산화물 등을 코팅층 소재로 적용될 수 있으며, 코팅층의 로스팅(Roasting)을 통한 부착력 향상, 지르코니아(Zirconia)의 상 배어를 통한 미세 균열을 형성시킴으로써 상변화에 의한 소재의 부피 변화를 완화할 수 있다.
- [0072] 본 발명에서 상기 코팅층의 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 코팅층으로 형성될 수 있다.
- [0073] 상기한 세라믹 코팅층은 고온에서의 안정성을 확보하기 위하여 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 등 지르코니아 기반의 소재에 지르코니아와 열팽창계수에 차이가 있는 이종의 세라믹 소재가 첨가됨으로써 열팽창계수 차에 의한 압축응력 및 인장응력을 상쇄함과 동시에 온도에 따른 상 변화를 억제하는 효과를 주는 것이 더 바람직하다.
- [0074] 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 이종 세라믹 소재의 첨가에 따른 응력 상쇄 효과를 도시한 것이다.
- [0075] 다음은 d)단계로, 비금속 또는 금속 모재에 형성된 중간층 표면에 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물로 다층(Multi-layer) 구조의 코팅층을 형성한다.
- [0076] 상기 코팅층은 모재와 코팅층 간의 열팽창계수 차이 및 코팅 소재의 상변화에 따른 부피 변화를 완화함으로써 박리 및 크랙이 없는 부착력이 우수한 코팅층을 형성하기 위하여 각 층(layer)을 형성하는 2종 이상의 이종(異種)세라믹 분말의 혼합 비율로 조성된 복수의 세라믹 복합 분말조성물로 각각 다른 2층(layer) 이상의 다층(Multi-layer) 구조로 형성될 수 있다.
- [0077] 또한, 본 발명에 따른 고용점의 세라믹 소재를 코팅하기 위해서는 플라즈마(Plasma) 용사 공정으로 적용될 수 있다.
- [0078] 즉, 플라즈마 용사 공정의 경우 치밀한 코팅층을 얻기 위하여 세라믹 복합 분말조성물을 완전 용융시켜 모재에 분사하게 된다.
- [0079] 이러한, 본 발명의 일 실시 예에 따른 다층 구조의 비접착 보호 코팅법에서 상기 코팅층은 제1코팅층, 제2코팅층, 제3코팅층을 포함하는 3개 층으로 구성된 것으로 실시될 수 있으며, 이때 코팅층은 모재 및 중간층에 가까운 하층에서 상층으로 갈수록 YSZ의 비율이 높아지도록 제1코팅층은 80wt.%Alumina + 20wt.%YSZ로 혼합 조성된 제1세라믹 복합 분말조성물로 형성되고, 제2코팅층은 50wt.%Alumina + 50wt.%YSZ로 혼합 조성된 제2세라믹 복합 분말조성물로 형성되며, 제3코팅층은 20wt.%Alumina + 80wt.%YSZ로 혼합 조성된 제3세라믹 복합 분말조성물로 형성될 수 있다. 이때, 모재 및 중간층에 가까운 제1코팅층, 제2코팅층, 제3코팅층의 순서로 코팅을 함으로써 하층에 배치된 제1코팅층은 모재 및 중간층의 열적 거동과 유사한 열 특성을 나타내어 열 변형 적응성을 높임으로써 열 내구성을 확보하고, 외부의 열적 환경에 노출되는 상층으로 갈수록 각 코팅층 간의 열적, 물리적 특성의 급격한 변화를 방지함과 동시에 기공도가 상대적으로 높고 열전도도가 상대적으로 낮은 코팅층이 형성됨으로써 열차폐에 효과적인 내열 특성의 확보가 가능한 구조를 가지게 된다.
- [0080] 여기서, 각각의 상기 코팅층을 치밀하게 코팅하기 위해서는 각 세라믹 복합 분말조성물에서 이종(異種) 성분의 비율에 따라 용사 공정 변수를 최적화하게 되며, 대표적인 변수로는 용사 건과 모재 사이의 거리, 전력 레벨 및 원료 분말 공급 속도, 공급 가스를 포함할 수 있다.
- [0081] 도 4는 다층(Multi-layer) 구조 알루미늄-YSZ 복합 코팅층의 모식도이고, 도 5는 탑(Top) 코팅층에 형성된 다층(Multi-layer) 구조의 SEM Image이다.
- [0082] 도 3 및 도 5를 참조하면, 알루미늄과 YSZ를 혼합한 세라믹 복합 분말조성물로 이루어진 코팅층은 서로가 서로의 스플랫을 감싸는 형태의 기지 역할을 하면서 상호 간에 응력을 상쇄시키는 효과를 통해 세라믹 코팅층 간의

열팽창 계수 차이를 완화하고 열내구성의 확보가 가능하게 된다.

[0083] 이와 같이 2종 이상의 세라믹 소재를 일정 비율로 혼합한 세라믹 복합 분말조성물을 적용하고, 각 층별로 세라믹 복합 분말조성물의 혼합비율이 다른 다층(Multi-layer) 구조의 코팅층이 형성되는 바, 반복적인 열 사이클(Cycle) 환경에서 내열성 및 열 내구성이 우수한 코팅이 이루어지게 된다.

[0084] 도 6에 알루미늄나-YSZ 혼합 비율에 따른 SEM Image를 비교하여 나타내고, [표 3]에 알루미늄나-YSZ 비율에 따른 기공도를 비교하여 나타낸다.

[0085] 이때, SEM Image에서 밝은 부분은 YSZ, 어두운 부분은 알루미늄나 코팅부로 서로 스플랫을 감싸는 형태로 균일하게 코팅된 것을 알 수 있다.

[0086] 아래의 [표 3]에 나타낸 혼합비율에 따른 기공도 데이터를 보면 알루미늄나 함량이 증가할수록 치밀한 코팅층이 형성됨을 알 수 있다. 이는 알루미늄나와 YSZ 간의 비열 차에 의해 플라즈마 화염 내에서의 용융 정도의 차이가 발생함에 따라 코팅층의 밀도 차가 나타나는 것으로 알루미늄나가 스플랫 간의 공극을 매우는 역할을 수행함에 따라 알루미늄나 함량이 증가할수록 고밀도의 코팅층이 형성됨을 알 수 있다.

표 3

[0087]	원료분말	Al ₂ O ₃ -YSZ 복합분말 조성물		
	시료표기	80A20Y	50A50Y	20A80Y
	기공도(%)	3.14	4.58	5.79

[0088] 도 7은 Al₂O₃-YSZ 혼합 비율에 따른 상대변화율이 및 열팽창계수를 나타낸 그래프이다. 도 7에서 볼 수 있는 바와 같이 모재 및 중간층에 가까운 가장 아래쪽 코팅층인 80wt.%Alumina + 20wt.%YSZ 제1코팅층의 경우 1,350℃에서의 상대변화율이(dL/Lo)가 7.56E-06으로 흑연 모재의 상대변화율이 7.56E-06과 동일한 팽창 정도를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0089] 도 7의 열팽창계수 그래프를 보면 Al₂O₃-YSZ 코팅층과 흑연 모재의 열팽창계수(Thermal expansion coefficient, TEC) 또한 25~1350℃ 구간에서 모재 및 중간층에 가까운 가장 아래쪽 80wt.%Alumina + 20wt.%YSZ 제1코팅층의 TEC 거동과 흑연 모재와의 TEC 거동 차이가 가장 적은 것을 알 수 있다.

[0090] 상기 코팅층과 모재 간의 열팽창계수 차이는 코팅층 내 열응력을 발생시키며, 코팅층과 모재 간의 열팽창계수 차이가 심할 경우 코팅층이 모재로부터 탈락될 수 있다. 따라서 흑연 모재와 열팽창계수 차이가 가장 적은 80wt.%Alumina + 20wt.%YSZ 제1코팅층을 모재와 가장 인접하게 배치함으로써 열응력으로 인해 발생하는 박리 현상을 줄일 수 있다.

[0091] 도 8의 상대변화율이 및 열팽창계수 그래프를 보면 다층(Multi-layer) 코팅층의 경우 80wt.%Alumina + 20wt.%YSZ 단일 코팅층에 비하여 다소 높은 상대길이변화값 및 열팽창계수값을 나타내나 1,170℃ 이상의 고온 영역에서는 급격히 감소하여 모재인 흑연과 유사한 열 팽창 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0092] 여기서, 세라믹 복합분말 조성물로 이루어진 코팅층의 경우, 전기적 절연체로서 자유전자의 부족으로 열전달은 주로 격자 진동에 의한 포논(Phonon)에 의해 일어난다.

[0093] 상기 코팅층 내 존재하는 기공과 다층 구조의 층간 계면(Interlayer interface)은 포논 산란을 일으키며, 이는 곧 열 차단역할을 하여 내열 특성의 향상이 가능해지게 된다.

[0094] 따라서, 알루미늄나+YSZ의 혼합 비율이 각기 다른 코팅층을 다층 구조(Multi-layer)로 코팅할 경우, 도 9에 도시한 바와 같이 각 코팅층 간 불완전한 계면이 형성되고 이러한 불완전한 계면의 열전도도 감소 메커니즘을 통해 코팅층 내부로 갈수록 온도 감소가 발생함에 따라 내열 특성의 확보가 가능하게 된다.

[0095] 도 10의 단일 코팅층과 다층(Multi-layer) 구조 코팅층의 열전도도를 비교한 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 층간 계면을 갖는 다층 구조의 코팅층의 경우 단일 층의 코팅층에 비하여 상대적으로 낮은 열전도도를 갖게 되어 모재의 열적 열화(Thermal degradation)를 낮추고 열 내구성 향상에 기여한다.

[0096] 아래의 [표 4]에 상기 열적 특성을 갖는 다층 구조 Al₂O₃-YSZ 코팅층의 열내구성을 고온 노출 시험을 통해 검증하고자, 10⁻² torr 수준의 저진공 분위기에서 5℃/min.의 승온 속도로 1,450℃까지 가열한 뒤 2.5시간 유지 후

로냉을 실시한다.

[0097] 이때, 고온 노출 시험 결과 박리가 발생한 코팅층은 50wt.%Alumina + 50wt.%YSZ, 20wt.%Alumina + 80wt.%YSZ 단일 코팅층이며, 80wt.%Alumina + 20wt.%YSZ 단일 코팅층과 다층(Multi-layer) 구조의 Al_2O_3 -YSZ 코팅층은 박리가 일어나지 않음을 알 수 있다.

[0098] 여기서, 코팅층의 박리가 일어나는 가장 큰 원인은 모재와 코팅층의 열팽창계수 차이에 의한 열 응력임을 알 수 있다. 80wt.%Alumina + 20wt.%YSZ 코팅층과 흑연 모재 간의 열팽창계수 차이가 적기 때문에 낮은 값의 열 응력이 유도된 결과로 박리가 발생되지 않는 것으로 사료된다. 이에 반해 다층(Multi-layer) 구조 코팅층의 경우, 기본적으로 이종(異種) 세라믹 분말을 혼합한 세라믹 복합 분말조성물을 적용하여 온도 변화에 따른 상 변화를 억제하고 응력이 상쇄되는 효과를 이용함과 동시에 각 층을 구성하는 이종(異種) 세라믹 소재의 비율을 조정하여 적층함으로써 열 응력에 대한 구배 형성을 통해 모재와의 높은 열 변형적응성을 부여함으로써 박리가 발생하지 않는 것으로 판단된다. 더불어 코팅층에 도달하는 열의 총량은 코팅층 내 유도되는 열 응력에 영향을 미치기 때문에 도 10에 제시한 열전도도 결과와 같이 다층 구조를 구성하는 각 층의 기공도 구배 및 도 9에 제시한 불완전 계면이 코팅층의 두께 방향으로 전달되는 열의 총량(Heat Flux)을 낮추는데 기여함으로써 박리가 발생하지 않는 것으로 판단된다.

표 4

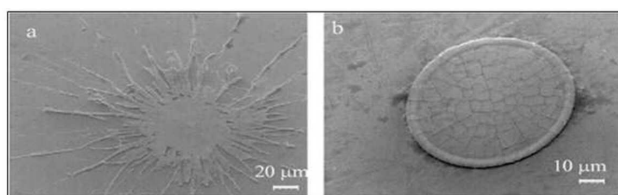
[0099] 시편 표기	80A20Y	50A50Y	20A80Y	멀티레이어 Al_2O_3 -YSZ
박리 여부	X	0	0	X

[0100] 따라서, 본 발명은 용사(Thermal Spray) 코팅법을 적용하였으며 코팅 소재로는 수십 마이크로미터(μm)사이를 가지는 2종 이상의 세라믹 소재로 조성되며, 서로 다른 혼합 비율을 가지는 복수의 세라믹 복합 분말조성물을 적용, 모재 예열 및 용사 시 공정 변수의 제어를 통하여 각기 혼합 비율이 다른 2종 이상의 다층(multi-layer) 구조를 갖는 치밀한 코팅층이 형성되는 바, 반복적인 열 사이클 환경에서 코팅층과 모재간의 열 특성 및 열 응력 차이를 완화함으로써 내구성 및 내열성을 확보하게 된다.

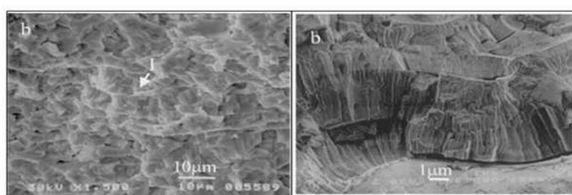
[0101] 본 발명은 도면에 도시된 실시 예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시 예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

도면1

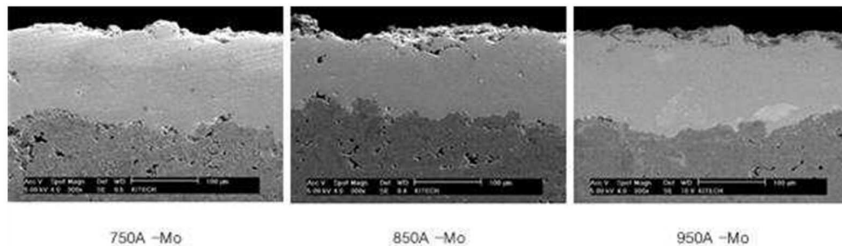


저온 모재(100°C) 고온 모재(300°C)
[splat 형상]

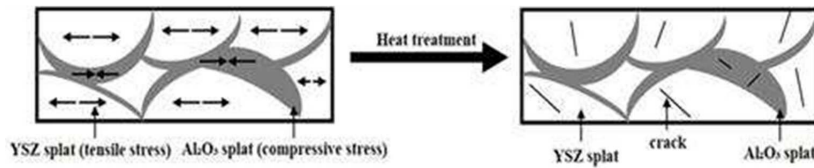


저온 모재(100°C) 고온 모재(300°C)
[코팅피막 단면]

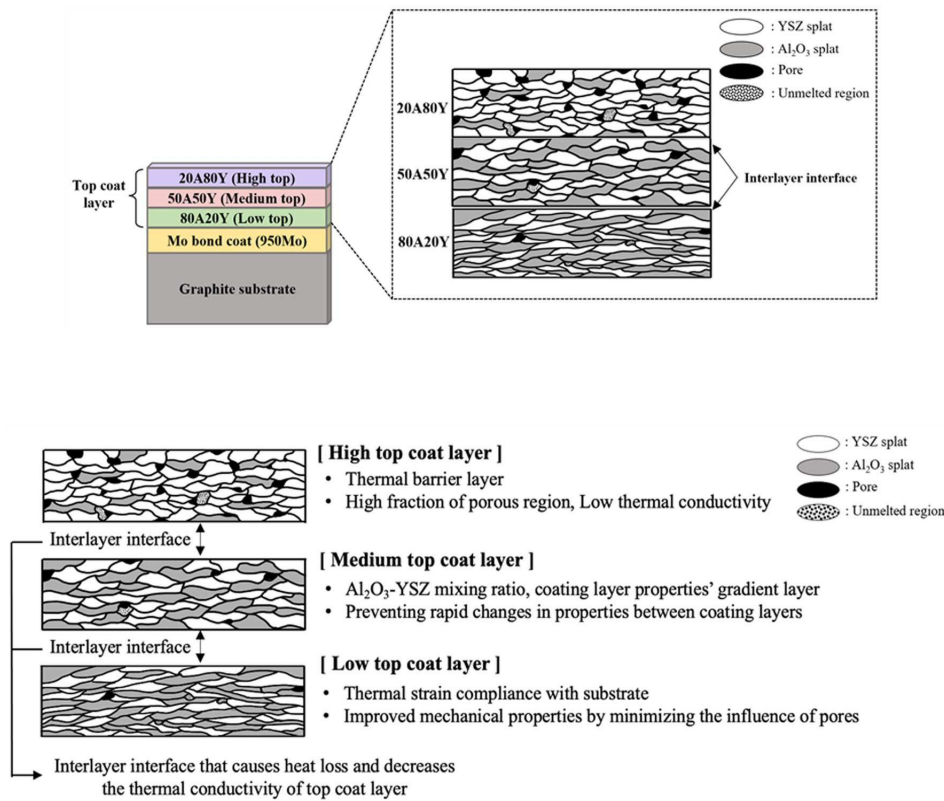
도면2



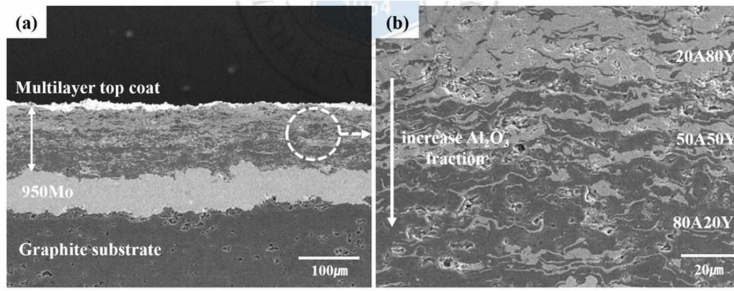
도면3



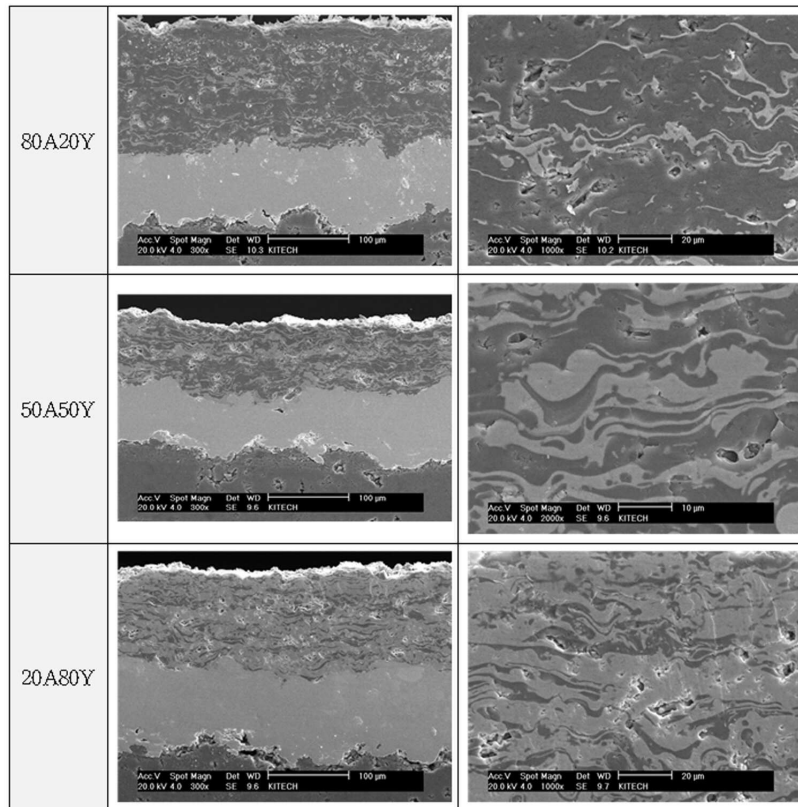
도면4



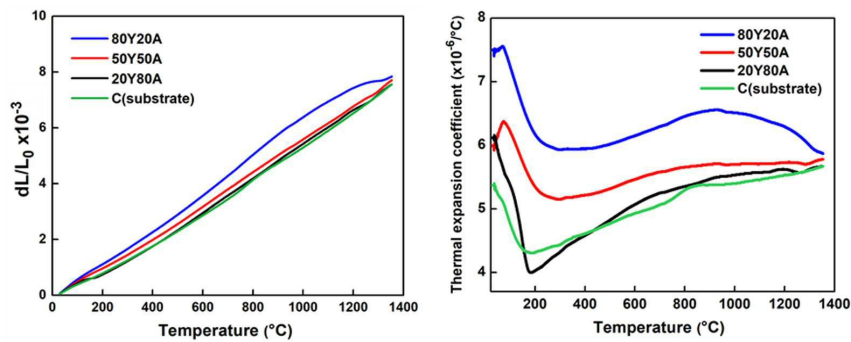
도면5



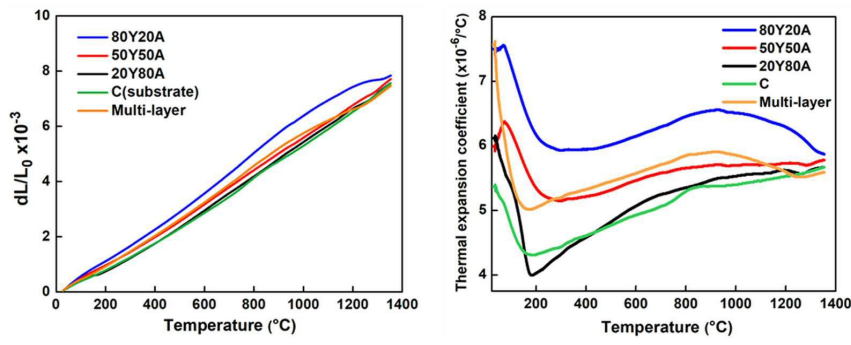
도면6



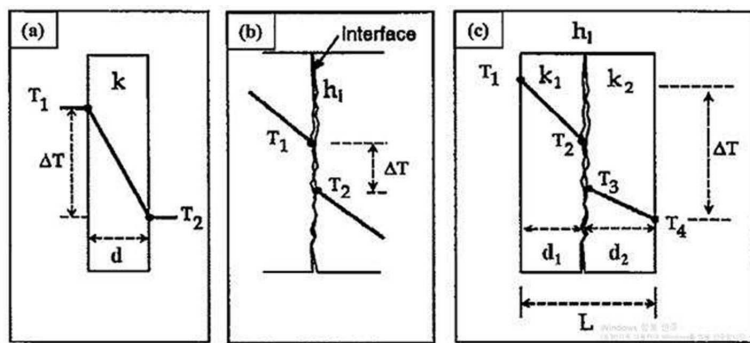
도면7



도면8



도면9



도면10

