

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2025년 3월 6일 (06.03.2025)



(10) 국제공개번호

WO 2025/048089 A1

- (51) 국제특허분류:
C23C 4/11 (2016.01) C04B 35/488 (2006.01)
C23C 4/134 (2016.01) F01D 5/28 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2024/001688
- (22) 국제출원일: 2024년 2월 6일 (06.02.2024)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2023-0114085 2023년 8월 30일 (30.08.2023) KR
- (71) 출원인: 국립창원대학교 산학협력단 (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS) [KR/KR]; 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 양병일 (YANG, Byung Il); 47110 부산광역시 부산진구 초연로 11, Busan (KR). 정연길 (JUNG, Yeon Gil); 51498 경상남도 창원시 성산구 동산로 115, Gyeongsangnam-do (KR). 양승철 (YANG, Seung Cheol); 51471 경상남도 창원시 성산구 대암로 253, Gyeongsangnam-do (KR). 김봉구 (KIM, Bong Gu); 50823 경상남도 김해시 삼안로132번길 15-23, Gyeongsangnam-do (KR). 편장혁 (PYEON, Jang Hyeok); 51139 경상남도 창원시 의창구 용동로 45, Gyeongsangnam-do (KR).

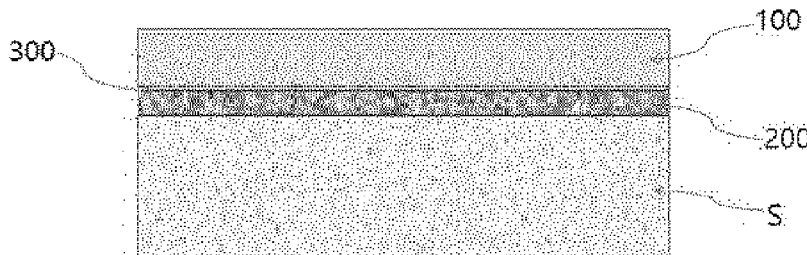
- (74) 대리인: 김종석 (KIM, Jong Seok); 48058 부산광역시 해운대구 센텀서로30, 1502, Busan (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 제21조(3))

(54) Title: LOW-THERMAL-CONDUCTIVITY CERAMIC POWDER FOR THERMAL BARRIER COATING OF ULTRA-HIGH-TEMPERATURE GAS TURBINE, AND THERMAL BARRIER COATING USING SAME

(54) 발명의 명칭: 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말 및 이를 이용한 열차폐 코팅



(57) Abstract: The present invention relates to a low-thermal-conductivity ceramic powder for a thermal barrier coating (TBC) of an ultrahigh-temperature gas turbine, and a TBC using same. The presented coating powder is composed of a ceramic top coating powder co-doped with lanthanide rare earth elements, and has a coating layer structure composed of a lower ceramic coating layer (first layer) that has a thickness of approximately 100-150 μm and is coated with a conventional yttria-stabilized zirconium oxide (YSZ, 7-8 wt.%), and an upper ceramic coating layer (second layer) that has a thickness of approximately 400-450 μm and is coated with a mixture (Gd-Yb-Y co-doped ZrO_2 , YGYZ) of zirconium oxide (ZrO_2), which is the TBC powder of the present invention and is co-doped with oxides of gadolinium (Gd), ytterbium (Yb) and yttrium (Y), which are lanthanide rare earth elements.

(57) 요약서: 본 발명은 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅(TBC: Thermal barrier coating)용 저열전도 세라믹 분말 및 이를 이용한 열차폐 코팅에 관한 것으로, 제안된 코팅 분말은 La 계열 희토류 원소를 공동 도핑한 세라믹 탑 코팅용 분말로 구성되며, 코팅층 구조는 약 100~150 μm 두께의 기존 이트리아 안정화 산화지르코늄(7~8wt.%YSZ)으로 코팅한 하부 세라믹 코팅층(제1층)과 본 발명에 따른 열차폐 코팅 분말인 La 계열 희토류 원소인 가돌리늄(Gd), 이터븀(Yb) 및 이트륨(Y) 원소의 산화물들이 공동 도핑된 산화지르코늄(ZrO_2)의 혼합물(Gd-Yb-Y co-doped ZrO_2 , YGYZ)을 이용하여 코팅한 약 400~450 μm 의 두께의 상부 세라믹 코팅층(제2층)으로 구성된다.

WO 2025/048089 A1

명세서

발명의 명칭: 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말 및 이를 이용한 열차폐 코팅

기술분야

- [1] 본 발명은 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말 및 이를 이용한 열차폐 코팅에 관한 것으로, 보다 구체적으로 공동 도핑된 희토류 원소를 갖는 세라믹 탑 코팅에 의해 향상된 열적 내구성 및 CMAS(Calcium - Magnesium - Alumino - Silicate) 공격에 대한 뛰어난 내성을 제공하는 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말 및 이를 이용한 열차폐 코팅에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 가스 터빈은 발전기, 항공기, 선박 등을 구동하기 동력기관으로 다양한 산업 분야에 널리 사용되고 있지만, 고온의 환경에서 가스 터빈이 작동됨에 따라 가스 터빈의 블레이드, 베인 등과 부품들이 고열에 의한 부하로 인해 성능이 저하되거나 또는 내구성이 저하하는 등의 문제점들이 빈번하게 발생한다.
- [4] 종래에는 가스 터빈에서 발생하는 고열로부터 가스 터빈의 부품들을 보호하고 내구성을 향상시키기 위한 방안으로 도 1에 도시된 바와 같이 가스 터빈 부품의 금속 기재(S)의 외부에 열차폐 코팅(Thermal Barrier Coating, TBC) 처리를 한다.
- [5] 종래의 열차폐 코팅(TBC)은 금속 기재(S)에 가해지는 열을 차단하는 단열층 역할을 하는 세라믹 코팅층(Ceramic top coating layer)(100)과 금속 기재(S)와 세라믹 코팅층(100)간의 접합력을 증가시키기 위해 중간에 적용되는 금속본드 코팅층(Metallic bond coat layer)(200)으로 구성되며, 금속 기재(S)에 세라믹 탑 코팅한 후 열처리하는 과정에서 세라믹 코팅층(100)과 금속본드 코팅층(200) 사이의 계면에 열성장 산화물(Thermal Growth Oxide, TGO)인 알루미늄 산화물층(300)이 형성된다.
- [6] 세라믹 코팅층(100)의 소재인 YSZ(Yttria-Stabilized Zirconia)는 지난 30 여년 동안 열차폐 코팅(TBC) 재료로 널리 사용되어 왔었다. 하지만 최근 가스 터빈 효율 증가를 위해 가스 터빈 온도를 높이기 됨에 따라 YSZ 소재는 1200°C 이상의 고온 사용에 있어 아래의 내용과 같이 상 안정성(Phase Stability), 열전도도, 화학적 반응성 및 소결 저항성의 특성을 유지하기에는 몇 가지의 재료적 한계에 봉착해서 더 이상 사용이 어려운 문제점이 있었다.
- [7] 상 안정성(Phase Stability)에 있어서, YSZ(이트리아 안정화된 지르코니아)는 상온에서는 입방정상에서 안정하나 1,200°C 이상의 고온에 노출되게 되면 준안정 정방정 프라임(tetragonal prime phase) 상이 냉각시 단사정 상(monoclinic phase)으로 상변태가 급격히 일어남에 따라 부피 변화(약 4%)와 발생되어 조기 TBC 박리로 이어지는 문제점이 있었다.

- [8] 또한, 가스터빈의 효율증가를 위해 터빈입구온도(TIT)가 점차 증가되게 되었고, 열전도도에 있어서 기존의 단층 YSZ는 최근 개발된 후보 TBC 재료들에 비해 상대적으로 높은 열전도율을 나타내며, 이트리아를 첨가하면 열 장벽 특성이 향상되지만 운전시 코팅층의 열피로 내구성이 감소되는 등 제한적인 문제점이 있었다.
- [9] 또한, 화학적 반응성에 있어서, YSZ는 가스 터빈 작동 중에 대기 및 화산재 등의 유입으로 인해 오염될 수 있는 CMAS 퇴적물과 같은 특정 환경 오염 물질과의 화학 반응에 취약하므로 CMAS 공격은 코팅 열화, 박리 및 성능 저하로 이어질 수 있는 문제점이 있었다.
- [10] 구체적으로 CMAS(Calcium-Magnesium-Aluminum-Silicon oxide) 물질은 화산재 또는 모래 등에 존재하며, 약 1,250°C에서 용융된 뒤 TBC의 세라믹 코팅층(100) 내부에 침투하여 기공률을 감소시키며, 이는 세라믹 코팅층(100)의 열전도도를 높이고 열팽창 계수 차이에 의한 응력 발생을 야기시켜 TBC 수명 및 성능에 악영향을 미친다.
- [11] 또한, 소결 저항성에 있어서, YSZ는 1,200°C 이상의 고온에서 빠른 소결 또는 치밀화되는 경향이 있어 다공성이 감소하고 열전도율이 증가하지만 이러한 소결 효과는 코팅의 절연 특성을 손상시키고 코팅층 파괴의 위험을 증가시킬 수 있는 문제점이 있다.
- [12] 따라서 열차폐 코팅(TBC)은 1,200°C 이상의 고온 운전 조건에서도 사용하기 위해 모든 한계를 극복하기 위한 YSZ의 대안 소재를 찾기 위한 기술 개발과 TBC의 열적 내구성을 향상시키기 위해 세라믹 탑 코트의 조성 및 미세 구조를 수정하는 것과 같은 다양한 시도가 있었다.
- [13] 한 가지 효과적인 접근 방식은 지르코니아 기반 세라믹 탑 코트에 희토류 원소를 도핑하는 방법으로, 희토류 원소의 혼입은 열전도율을 감소시키고 지르코니아 매트릭스에서 상변태를 유도하여 내열성과 내구성을 향상시킬 수 있다. 또한, 파이로클로르(Pyrochlores), 페로브스카이트(Perovskites), 헥사알루미늄에이트(Hexaaluminates) 및 결함 클러스터(Defect Cluster)와 같은 새로운 세라믹 재료가 고온 응용 분야에서 YSZ의 대안으로 제안되었다.
- [14] 이러한 새로운 세라믹 재료 중 희토류 지르코네이트 조성의 파이로클로르(Pyrochlores)는 도 2에서와 같이 유리한데 특히 가장 낮은 열전도도 및 금속 본드 코팅과 유사한 열팽창 계수(CTE)를 가지는 가돌리늄 지르코네이트(Gadolinium Zirconate)가 같은 재료 특성을 고려할 때 고온 응용 분야에서 매우 유망한 것으로 기대할 수 있다.
- [15] 가돌리늄 지르코네이트(Gadolinium Zirconate)는 열전도율이 매우 낮고 융점이 2,000°C 이상으로 높으며, 상변태 온도가 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia)보다 높지만 가돌리늄 지르코네이트 사용 시 단점은 파괴 인성이 감소하여 균열이 쉽게 형성되고 침식 저항(Erosion)이 낮아진다는 점이 발표된 바 있다. 또한, 단층으로 $Gd_2Zr_2O_7$ 적용시 쉽게 TGO(Thermally Growth Oxide,

Al_2O_3 층과 반응하여 다공성의 GdAlO_3 층(Perovskite phase)을 우선 형성하는 경향이 있어 보호성 산화물층을 지속적으로 소모하고 열피로 주기 수명을 단축시킨다는 약점이 있다는 것이 알려져 있다.

[16] NASA는 이전 연구에서 이트리아-지르코니아 조성에 또 다른 희토류 산화물을 추가로 도핑하여 월등히 낮은 열전도도를 가진 분말을 개발하여 이런 유형의 상용 분말이 제조되어 판매되기도 하였으나 아직 기계적 특성이 우수하지 못한 문제점이 있었다.

[17] 따라서, 본 발명은 $1,200^\circ\text{C}$ 이상의 고온에 노출되는 열차폐 코팅을 위한 여러가지 희토류 원소들을 공동 도핑하여 안정화된 지르코네이트를 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[18]

발명의 상세한 설명 기술적 과제

[19] 본 발명은 상기에서와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로, 공동 도핑된 희토류 원소를 갖는 세라믹 탑 코팅에 의해 향상된 열적 내구성 및 CMAS 공격에 대한 뛰어난 내성을 제공하는 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말 및 이를 이용한 열차폐 코팅을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[20]

과제 해결 수단

[21] 상기의 과제를 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시 예는 La 계열 희토류 원소의 산화물들이 공동 도핑된 산화지르코늄(ZrO_2)의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말을 과제의 해결 수단으로 한다.

[22] 그리고, 상기 La 계열 희토류 원소는, 가돌리늄(Gd), 이터븀(Yb) 및 이트륨(Y)을 포함하며, 상기 세라믹 코팅 분말은, 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅의 상부 세라믹 코팅용으로 사용되는 것을 특징으로 한다.

[23] 또한, 상기 세라믹 코팅 분말은, Gd_2O_3 1.5~3.0wt%, Yb_2O_3 2.5~22wt%, Y_2O_3 23~40wt% 및 ZrO_2 Bal.을 포함하며, 세라믹 코팅 분말은 입자의 크기가 $-125 +45 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 한다.

[24] 한편, 본 발명의 바람직한 다른 실시 예는 금속 모재의 표면에 금속본드 코팅층, 열성장 산화물층(TGO) 및 세라믹 코팅층으로 이루어지는 초고온 가스 터빈용 열차폐 코팅에 있어서, 상기 세라믹 코팅층은 금속 본드층 외면에 코팅되는 하부 세라믹 코팅층 및 상기 하부 세라믹 코팅층의 외면에 코팅되는 상부 세라믹 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈의 저열전도 열차폐 코팅을 과제의 다른 해결 수단으로 한다.

[25] 그리고, 상기 하부 세라믹 코팅층의 소재는, 이트리아-안정화 지르코늄 산화물(YSZ)이며, 하부 세라믹 코팅층은 두께가 $100\sim150 \mu\text{m}$ 인 것으로 코팅층의 열피로

수명 증가와 상부 세라믹 코팅층과 TGO와의 직접적인 반응을 차단하는 것을 특징으로 한다.

[26] 또한, 상기 상부 세라믹 코팅층의 소재는 La 계열 희토류 원소의 산화물들이 공동 도핑된 산화지르코늄(ZrO_2)의 혼합물을 포함하며, 상기 La 계열 희토류 원소는 가돌리늄(Gd), 이터븀(Yb) 및 이트륨(Y)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[27] 또한, 상기 상부 세라믹 코팅층의 소재는 Gd_2O_3 1.5~3.0wt%, Yb_2O_3 2.5~22wt%, Y_2O_3 23~40wt% 및 ZrO_2 Bal.을 포함하며, 상부 세라믹 코팅층은 두께가 400~450 μm 인 것을 특징으로 한다.

[28]

발명의 효과

[29] 본 발명에 따른 초고온 가스 터빈의 열차폐 코팅용 세라믹 분말은 공동 도핑된 La 계열 희토류 원소를 포함하는 세라믹 코팅층을 포함하며, 이를 이용한 열차폐 코팅(TBC)은 다층 구조를 활용하여 열적 내구성이 향상되고 CMAS 공격에 대한 저항성이 우수한 특성을 갖는 효과가 있다.

[30] 또한, 본 발명에 따른 초고온 가스 터빈의 열차폐 코팅용 세라믹 분말은 발전용 가스 터빈, 항공기 엔진 및 산업 기계에 적용되며, 효과적인 열 장벽을 제공하여 기본 구성 요소로의 열 전달을 줄이고 내구성을 향상시키며, 낮은 열전도도와 상 안정성, CMAS 공격에 대한 탁월한 저항력은 열차폐 코팅의 장기적인 성능을 보장하고 유지 보수 요구 사항을 최소화하는 효과가 있다.

[31] 또한, 본 발명은 열차폐 코팅(TBC)에서 하부 세라믹 코팅층(lower ceramic coating layer)은 약 100~150 μm 범위의 두께를 갖는 이트리아-안정화 지르코늄 산화물(YSZ)로서, 상기 YSZ는 상부층인 상부 세라믹 코팅층에 적합한 기초를 제공하고 전반적인 열 차단을 하는 효과가 있다.

[32] 또한, 상부 세라믹 코팅층(upper ceramic coating layer)은 가돌리니아(Gd_2O_3), 이테르비아(Yb_2O_3) 및 이트리아(Y_2O_3)가 추가된 공동 도핑된 지르코니아(co-doped Zirconia)로 구성되며, 두께가 약 400~450 μm 이고, 공동 도핑된 지르코니아(co-doped Zirconia) 층이 열전도율을 낮추고 단사정계 상으로의 상변태를 억제하여 상변태에 따른 부피 변화에 의한 코팅의 열 내구성을 크게 향상시켜 기존 YSZ 코팅에 비해 우수한 내열성의 효과를 제공한다.

[33] 또한, 종래에는 칼슘, 마그네슘, 알루미늄 및 규산염 화합물로 구성된 CMAS 퇴적물이 작동 중에 터빈 부품에 축적되어 열차폐 코팅의 조기 파괴를 초래할 수 있는 문제점이 있는데 반해, 본 발명에 따른 세라믹 코팅 분말에 의한 열차폐 코팅(TBC)은 CMAS 공격에 대한 코팅의 탁월한 저항성에 의해 가스 터빈의 효율성과 신뢰성을 유지할 수 있는 효과가 있다.

[34] 따라서, 본 발명에 따른 가스 터빈의 열차폐 코팅용 저열전도성 코팅 분말로 코팅한 열차폐 코팅(TBC)은 다층 구조 및 향상된 열 내구성과 함께 공동 도핑된 La 계열 희토류 원소의 통합에 의해 향상된 절연 및 CMAS 공격에 대한 우수한 내

성을 보유하고 있으므로 가스 터빈 시스템의 효율성, 신뢰성 및 수명을 향상시킬 수 있는 큰 잠재력을 가지고 있다.

[35]

도면의 간단한 설명

[36] 도 1은 종래의 열차폐 코팅의 단면의 구조를 나타낸 도면이고,

[37] 도 2는 열차폐 코팅 실시예들의 열전도도 및 열팽창계수를 나타낸 도면이며,

[38] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 저열전도 열차폐 코팅의 단면의 구조를 나타낸 도면이며,

[39] 도 4는 비교예와 실시예의 온도별 열전도도 측정 결과를 나타낸 그래프이며,

[40] 도 5는 1,300°C에서 4시간 유지 후 비교예와 실시예의 상변태 비교를 위한 XRD 측정 결과를 나타낸 그래프이며,

[41] 도 6은 1,300°C에서 4시간 유지 후 CMAS 성분 침투 깊이를 나타낸 SEM 단면조직 이미지이고,

[42] 도 7은 1,300°C에서 8시간 유지 후 CMAS 성분 침투 깊이를 나타낸 SEM 단면조직 이미지이다.

[43]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[44] 이하 본 발명은 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상세하게 설명하겠지만 본 발명의 기술 분야의 종사자들이 용이하게 알 수 있는 구성 및 작용에 대해서는 구체적인 설명이 생략될 것이다. 또한, 본 발명은 하기의 실시예들에 의해 반드시 제한되는 것은 아니며 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변경할 수 있음에 유의하여야 한다.

[45] 본 명세서의 기재 내용의 전체에 있어서 "특정한 구성요소를 포함"이란 용어는 특별히 반대되는 의미의 기재가 없는 한 임의의 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 임의의 다른 구성 요소를 더 포함할 수도 있다는 것을 의미할 수 있다.

[46] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말(이하, '열차폐 코팅용 세라믹 분말'이라 한다.)은 La 계열 희토류 원소의 산화물들이 공동 도핑된 산화지르코늄(ZrO_2)의 혼합물을 포함한다.

[47] 본 발명에 따른 열차폐 코팅용 세라믹 분말은 도 3에 도시된 바와 같은 구조의 열차폐 코팅(TBC)의 세라믹 코팅층(10)에서 상부 세라믹 코팅층(10b)을 코팅하기 위한 용도로 사용한다.

[48] 이와 같이 열차폐 코팅용 세라믹 분말은 초고온 가스 터빈의 상부 세라믹 코팅층으로, La 계열 희토류 원소의 산화물들이 공동 도핑된 산화지르코늄(ZrO_2)의 혼합물로 구성되며, 상기 La 계열 희토류 원소는 가돌리늄(Gd), 이터븀(Yb) 및 이트륨(Y)을 포함하며, 본 발명에 따른 열차폐 코팅용 세라믹 분말은 Gd_2O_3 - Yb_2O_3 - Y_2O_3 co-doped ZrO_2 (YGYZ)로 표기된다.

- [49] 본 발명에 따른 열차폐 코팅용 세라믹 분말(YGYZ)은 아래 [표 1]의 실시예 1, 2에 기재된 바와 같이 그 조성비는 Gd_2O_3 1.5~3.0wt%, Yb_2O_3 2.5~22wt%, Y_2O_3 23~40wt% 및 ZrO_2 Bal.을 포함하는 것이 바람직하며, 도펀트와 그 농도는 원하는 성능 특성에 따라 달라질 수 있으며, 아래 [표 1]에 기재된 바와 같이 적절한 화학 조성 함량 유지와 SiO_2 (<0.2wt%), Al_2O_3 (<0.2wt.%) 및 낮은 수준으로 불순물원소 함량 관리가 되어야 한다.
- [50] 열차폐 코팅용 세라믹 분말(YGYZ)의 조성비가 상기에서 한정된 범위를 벗어날 경우에는 고온 상안정성이나 CMAS Attack에 대한 저항성 또는 고온 소결 저항성 등의 특성이 저하할 우려가 있다.
- [51] 그리고 열차폐 코팅용 세라믹 분말(YGYZ)은 입자의 크기가 코팅하기에 적합한 크기인 $-125+45\mu m$ 인 것이 바람직하지만, 입자의 크기는 상기의 범위에만 반드시 한정되지 아니하고 코팅 장비 성능 등 공정의 조건에 따라 적절한 크기로 조정되어질 수 있다.
- [52] 본 발명에 따른 열차폐 코팅용 세라믹 분말은 매우 안정한 입방상 특성을 갖는 혼합물로서, 후술된 실시 예에서 확인된 바와 같이 CMAS 공격에 대한 저항성 및 내열성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [53] 한편, 종래의 가스 터빈 열차폐 코팅은 도 1에 도시된 바와 같이 초고온 가스 터빈으로부터 발생하는 열을 차단하는 작용을 하는 YSZ(7~8wt% Yttria-Stabilized Zirconia) 소재의 세라믹 코팅층(100)은 단일층으로, 상온 및 1200°C 이하에서는 입방정상에서 비교적 안정하나 1,200°C 이상의 고온에서 냉각시 준안정 정방정 프라임(tetragonal prime phase) 상이 단사정 상(monoclinic phase)으로 상변태가 일어남에 따라 부피 변화(약 4%)와 발생되어 조기 TBC 박리로 이어지는 심각한 문제점이 있었다.
- [54] 본 발명의 바람직한 다른 실시 예에 따른 초고온 가스 터빈의 저열전도 열차폐 코팅(이하, '가스 터빈의 열차폐 코팅'이라 한다.)은 종래의 가스 터빈 열차폐 코팅(YSZ)이 효율증가를 위한 터빈온도가 상승됨에 따른 온도한계성에 도달한 문제점을 개선한 것으로, 도 3에 도시된 바와 같이, 금속 모재(S)의 표면에 금속본드 코팅층(20), 열성장 산화물층(TGO)(30) 및 세라믹 코팅층(10)으로 이루어지는 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅에 있어서, 상기 세라믹 코팅층(10)은, 하부 세라믹 코팅층(10a); 및 상기 하부 세라믹 코팅층(10a)의 표면에 코팅되는 상부 세라믹 코팅층(10b);을 포함한다.
- [55] 이하, 본 발명에 따른 가스 터빈의 열차폐 코팅은 각 레이어(layer) 별로 상세히 설명하면 아래의 내용과 같다.
- [56] 세라믹 코팅층(10)은 하부 세라믹 코팅층(10a)(제 1층) 및 상기 하부 세라믹 코팅층(10a)의 표면에 코팅되는 상부 세라믹 코팅층(10b)(제 2층)으로 구성된다.
- [57] 하부 세라믹 코팅층(10a)(제 1층)은 금속본드 코팅층(20)의 상부에 코팅 및 후 열처리 과정에서 형성되는 열성장 산화물층(TGO)(30)과 접하는 층으로, 이트리아-안정화 지르코늄 산화물(YSZ) 소재로 이루어지며, YSZ는 하부 세라믹 코팅

층(10a)의 외면에 코팅되는 후속 레이어(layer)인 상부 세라믹 코팅층(10b)(제 2 층)에 적합한 기조를 제공하고 코팅층의 열피로수명 증가와 상부 세라믹 코팅층과 TGO와의 직접적인 반응을 차단하는 역할을 한다.

[58] 상기 하부 세라믹층의 도입을 통해 상부 세라믹층 성분인 Pyrochlore($Gd_2Zr_2O_7$)이 TGO와 쉽게 반응하여 다공성의 Perovskite Phase($GdAlO_3$)를 형성하고 이로 인해 가스터빈 운전중 쉽게 균열전파의 개시점이 되는 문제를 해결하고자 하였다.

[59] 하부 세라믹 코팅층(10a)의 두께는 $100\sim150\mu m$ 인 것이 바람직하다. 하부 세라믹 코팅층(10a)의 두께가 상기에서 한정된 범위 미만인 경우에는 열 차단 효과가 저하할 우려가 있고, 두께가 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 상대적으로 저열전도도 효과 감소와 $1200^\circ C$ 이상에서 고온 상안정성이 급격히 감소하게 되어 냉각시 부피팽창으로 인해 하부 세라믹 코팅층(10a)이 금속본드 코팅층(20)과 박리할 우려가 있다.

[60] 참고로, 하부 세라믹 코팅층(10a)의 두께는 상기에서 한정된 범위가 바람직하지만, 상기의 범위에만 반드시 한정되지 아니하고 공정의 조건에 따라 적절한 두께로 조정되어질 수 있다.

[61] 상부 세라믹 코팅층(10b)은 열차폐 코팅의 최외각층으로 초고온 가스 터빈으로부터 전달되는 열을 저열전도 열차폐 코팅하는 작용을 하는 층으로, La(란탄) 계열 희토류 원소의 산화물들이 공동 도핑된 산화지르코늄(ZrO_2)의 혼합물을 포함하는 소재로 이루어진다.

[62] 상기 La 계열 희토류 금속은, 가돌리늄(Gd), 이터븀(Yb) 및 이트륨(Y)인 것을 특징으로 한다.

[63] 본 발명에 따른 상부 세라믹 코팅층(10b)(Gd_2O_3 - Yb_2O_3 - Y_2O_3 co-doped ZrO_2 , YGYZ) 층은 Gd_2O_3 1.5~3.0wt%, Yb_2O_3 2.5~22wt%, Y_2O_3 23~40wt% 및 ZrO_2 Bal.을 포함하고 낮은 수준의 SiO_2 (<0.2wt%), Al_2O_3 (<0.2wt.%) 및 최저치로 불순물원소 함량이 제어된 세라믹 분말을 이용하여 코팅한 층으로, 열전도율을 낮추고 단사정계 상으로의 상변태를 억제하고 코팅의 열 내구성을 크게 향상시켜 기존 YSZ 코팅에 비해 우수한 내열성 및 CMAS 공격에 대한 저항성을 제공하는 작용을 한다.

[64] 상부 세라믹 코팅층(10b)의 두께는 $400\sim450\mu m$ 인 것이 바람직하다. 상부 세라믹 코팅층(10b)의 두께가 상기에서 한정된 범위 미만인 경우에는 고온 상안정성 및 CMAS 공격에 대한 저항성이 저하할 우려가 있고, 두께가 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 열피로 수명이 저하될 우려가 있다.

[65] 참고로, 상부 세라믹 코팅층(10b)의 두께는 상기에서 한정된 범위가 바람직하지만, 상기의 범위에만 반드시 한정되지 아니하고 공정의 조건에 따라 적절한 두께로 조정되어질 수 있다.

[66] 상기와 같은 상부 세라믹 코팅층을 포함하는 가스터빈은 발전용 가스터빈으로 활용될 수 있는 것일 수 있다.

- [67] 본 발명에 따른 가스 터빈의 열차폐 코팅을 구성하는 금속본드 코팅층(20) 및 열성장 산화물층(30)은 통상적인 열차폐 코팅과 동일한 구성이며, 상기 레이어(layer)들을 간략하게 설명하면 아래의 내용과 같다.
- [68] 가스 터빈 부품의 소재로 사용되는 금속 모재(S)는 주로 Ni계 합금이나, Co계 합금 등의 초내열 합금이 사용되지만 이에 한정되지 않으며, 다양한 내열금속 또는 내열금속 합금재질로 이루어질 수 있다.
- [69] 금속본드 코팅층(20)은 내열성, 내산화성 등이 우수한 산화물이나 합금으로 통상적으로 조성식이 $M\text{CrAlY}$ ($M = \text{Metal}$)의 금속 분말을 이용할 수 있으며, 특히 이러한 분말 소재는 용사법을 적용하여 용이하게 피막화할 수 있다는 장점이 있다.
- [70] 금속본드 코팅층(20)의 두께는 $200\sim 250\ \mu\text{m}$ 로 형성되는 것이 바람직하며, 코팅층의 두께가 $100\ \mu\text{m}$ 미만일 경우에는 금속 모재(S)에 코팅하는 하부 세라믹 코팅층(10a)이 제대로 코팅되지 않을 우려가 있고, 운전중 모재 금속을 고온 산화로부터 보호하기 어려우며, 코팅층의 두께가 $300\ \mu\text{m}$ 를 초과할 경우에는 금속 모재(S)에 코팅되는 하부 세라믹 코팅층(10a)의 접착 특성이 코팅층의 두께의 증가에 비례하여 향상되지 않고, 코팅 비용이 높아지는 비효율적인 문제점이 발생할 우려가 있다.
- [71] 열성장 산화물층(30)은 코팅 또는 후열처리를 통해 금속본드 코팅층(20)과 세라믹 코팅층(50) 계면에 알루미늄 산화물층이 형성되며, 가스터빈 운전 초기에는 산화막이 형성되어 모재를 산화로부터 보호하는 긍정적인 기능을 가지나 운전동안 지속적으로 고온에서 산화가 일어나서 그 두께가 점차 두꺼워지게 되고 취화(brittle)되기 때문에 궁극적으로는 열차폐코팅의 주요 파단 원인이 인식되고 있다. 통상적인 두께인 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하지만, 상기의 범위에만 반드시 한정되지 아니하고 사용재료와 공정의 조건에 따라 다양한 두께로 형성되어질 수 있다.
- [72] 상기에서 설명한 바와 같은 본 발명에 따른 가스 터빈의 열차폐 코팅은 아래 실시 예에서 후술하는 바와 같이, 세라믹 코팅 분말은 대기 플라즈마 용사(Air Plasma Spray)와 같은 열 용사 기술을 사용하여 가스 터빈 고온 부품에 적용하여 열차폐 코팅을 한다.
- [73] 이하, 본 발명에 따른 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말 및 이를 이용한 열차폐 코팅을 아래의 실시 예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 아래의 실시 예에 의해서만 반드시 한정되는 것이 아니다.
- [74]
- [75] 1. 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말의 합성
- [76] 공동 도핑된 지르코니아 분말을 합성하기 위해 공침법을 이용하였다. 아래 [표 1]의 실시예 1, 2 및 비교예 1과 같은 조성비를 갖는 조성물이 되도록 칭량한 99.9%의 고순도 희토류 원소 산화물을 염산에 각각 용해 하였고, 이를 증류수에 염화지르코늄(ZrOCl_2)을 용해시킨 용액과 혼합하여 전구체 용액을 제조하였다.

- [77] 상기 전구체 용액을 교반하면서 암모니아(NH_4OH)를 천천히 첨가하여 pH 11에서 빠른 반응 유도하였다. 이후 70°C 에서 24시간 건조하고 그 다음 단계에서 1000°C 에서 2시간 동안 하소 공정을 통해 공동 도핑된 지르코니아 분말을 합성하였다.
- [78] 상기의 방법에 의해 공동 도핑된 지르코니아 분말은 열 분무 적용에 적합한 코팅 분말을 얻기 위해 추가로 분무건조장치를 이용하여 60°C 의 온도를 유지하는 공간에서 Spray 건조시킨 산화물 분말을 볼 밀링기에 장입하고, 지르코니아 볼과 이소프로필 알코올을 혼합매질로 사용하여 24시간 동안 습식 혼합 및 분쇄하여 입자의 크기가 $-125 +45\mu\text{m}$ 인 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말인 실시예 1, 2 및 비교예 1을 제조하였다.
- [79] 아래 [표 1]에서 비교예 2, 3은 각각 범용 YSZ와 NASA에서 개발한 저열전도도 분말 조성의 상용제품으로 미국 Oerlikon Metco사 분말을 구입하여 사용하였다.

- [80] [표1]
(단위 : wt.%)

구분	Zr O_2	Gd $_2\text{O}_3$	Yb $_2\text{O}_3$	Y $_2\text{O}_3$	La $_2\text{O}_3$	Hf $^{11}\text{O}_2$	SiO $_2$ (m ax.)	Al $_2\text{O}_3$ (m ax.)	U& Th (m ax.)	Other Oxides (max)	Rem arks
실 시 예 1	Bal.	1.5 ~2.5	12~22	30~40	-	-	0.2	0.2	0.02	0.5	-
실 시 예 2	Bal	2.0 ~3.0	2.5 ~3.5	23~35	-	-	0.2	0.2	0.02	0.5	-
비 교 예 1	Bal.	2.0 ~3.0	3.5 ~5.5	6.5~8.5	2	2	0.2	0.2	0.02	0.5	-
비 교 예 2	Bal.	-	-	7~8	-	-	-	-	-	-	7~8% YSZ

비 교 예 3	Bal.	4.7 ~5.7	5.1 ~6.1	9.0~ 10.0	-	1.5 ~2.0	-	-	-	-	NA SA 개 발 품
1) Hf는 강제로 첨가하지 않고 분말 제조 과정에 원재료에서부터 자연 함유되는 수준임.											

[81]

[82] 2. 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말의 열차폐 코팅(TBC)

[83] 가. 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3의 세라믹 코팅 분말을 이용한 열차폐 코팅(TBC)

[84] 사각형 시편(가로 50mm × 세로 50mm × 두께 5mm)의 금속 모재 표면을 블라스팅을 하여 표면 요철을 형성한 후, 아세톤을 이용하여 세척 후 표면의 오염물질을 제거한 다음, 금속 모재의 표면을 60°C의 온도로 예열한 후, 금속 합금분말(성분: MCrAlY, M=Metal)을 대기중에서 HVOF(High Velocity Oxygen Fuel)장비를 이용하여 금속 모재의 표면에 두께가 약 200 μ m가 되게 본드 코팅을 실시하였다.[85] 그리고 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3의 코팅 분말을 각각 사용하여 대기 플라즈마 용사(Air Plasma Spray) 기술을 이용하여 아래 도 3에 도시된 바와 같이 구조가 되게, 두께가 100~150 μ m인 YSZ의 하부 세라믹 코팅층(제 1층)이 금속본드 코팅층 위에 코팅된 후 상부 세라믹 코팅층(제 2층)으로 400~450 μ m 두께의 제안된 co-doped Zirconate 층을 코팅하여 열차폐 코팅(TBC)을 실시하였다. 열차폐 코팅(TBC)은 약 1,000°C의 온도(모재에 따라 열처리 온도가 상이함)에서 후열처리를 통해 확산 과정이 활성화하여 본드코팅과 모재와의 접착강도 증가와 코팅시 발생된 잔류응력 완화를 유도하고 이 과정에 금속본드 코팅층(20)과 세라믹 코팅층(50) 계면에 미세한 알루미늄 산화물층(30)이 형성되기도 한다.[86] 참고로, 본 실험에서 사용한 기관용 시편은 코팅층 용해 분리가 용이한 알루미늄 합금 소재의 두께가 5mm인 금속 모재(S)의 상부에 금속 합금분말(성분: MCrAlY, M=Metal)을 두께가 약 200 μ m가 되도록 금속본드 코팅층(20)을 형성시킨 시편의 외부에 상기 하부 세라믹 코팅층(10a)(제 1층) 및 상부 세라믹 코팅층(10b)(제 2층)을 코팅하였다.

[87] 나. 비교예 2의 세라믹 코팅 분말을 이용한 열차폐 코팅(TBC)

[88] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3과는 달리 비교예 2의 코팅은 세라믹 코팅 분말을 이용하여 도 1에 도시된 바와 같은 단층 열차폐 코팅(TBC)의 세라믹 코팅층(100)을 코팅하였다.

[89] 본 비교예 2의 열차폐 코팅(TBC)에서, 금속 모재, 금속본드 코팅층 및 열성장 산화물층(TGO)의 조건은 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3의 열차폐 코팅(TBC)과 동일하며, 다만 세라믹 코팅층(100)은 비교예 2의 경우에는 상용제품인 7~8wt% YSZ 분말을 사용하여 단층 코팅하였다.

[90] 참고로, 비교예 2의 열차폐 코팅(TBC)은 도 1에 도시된 바와 같이 알루미늄 소재의 두께가 5mm인 금속 기재(S), 금속 합금분말(성분: MCrAlY, M=Metal)을 두께가 약 200 μ m인 금속본드 코팅층(200), 1~2 μ m의 알루미늄 산화물층인 열성장 산화물층(300) 및 두께가 약 500 μ m인 세라믹 코팅층(100)으로 이루어진 구조이며 이는 기존에 대부분의 열차폐 코팅이 현장에서 적용되고 있는 형태이다.

[91]

[92] 3. 열차폐 코팅(TBC)의 평가

[93] 가. 온도별 열전도도 측정 결과

[94] 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3의 코팅 분말을 각각 사용하여 코팅한 열차폐 코팅층(TBC)에 대해 열확산도를 측정하여 열전도도를 계산하는 과정을 거치는 Laser Flash법(ASTM E1461-01)을 이용하여 상온부터 1,000°C까지 온도별 열전도도를 측정한 결과 도 4에서와 같이 전반적으로 비교예 2가 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3에 비해 열전도도가 높으며, 상온에서 열전도도가 비교예 2의 경우에는 1.1 W/m·K로서, 0.8~0.9 W/m·K 사이인 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3에 비해 높은 것을 확인할 수 있다.

[95] 그리고 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3은 모두 100°C에서 500°C까지 온도가 상승하는 과정에서 열전도도가 하락하지만, 비교예 2가 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3에 비해 열전도도가 급격하게 하락하는 것을 확인할 수 있다.

[96] 전반적으로 비교예 2(YSZ)를 제외한 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3은 고온에서도 낮은 열전도도를 유지하여 열전도도가 낮음에 따른 더 우수한 열차단 효과를 기대할 수 있다.

[97] 나. 고온 상안정성

[98] 기존에 사용해온 비교예 2는 1,200°C이상의 온도에서 상변태(정방정→단사정)가 발생되며 이에따라 동반된 부피 변화에 의해 박리가 쉽게 일어날 수 있었다. 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3의 코팅 분말을 각각 사용하여 코팅한 열차폐 코팅(TBC)에 대해 1,300°C에서 100 시간 노출 후 비교예 1 내지 3과 실시예 1, 2의 상변태(정방정→단사정) 비교를 위한 X선 회절(X-Ray diffraction) 분석 결과, 도 5에서와 같이 비교예 2(YSZ)를 제외한 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3의 분말들은 고온에서 장시간 유지하여도 단사정이 거의 생성되지 않아 상안정성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[99] 참고로, 도 5는 1,300°C에서 100시간 노출 후 비교예와 실시예의 상변태(정방정→단사정) 비교를 위한 XRD 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[100] 다. CMAS Attack에 대한 저항성

[101] 대기중 또는 화산재 등에서 유입될 수 있는 CMAS (Ca, Mg, Al 및 Si) 성분이 코팅층과 고온에서 접촉하여 코팅층 내부로 침투하면 저융점상을 만든다. 이는 가스터빈 기동과 정지 시 코팅층에 심각한 손상 원인이 된다.

[102] 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3의 코팅 분말을 각각 사용하여 코팅한 열차폐 코팅(TBC)에 대해 일정량의 CMAS 성분을 각각 도포한 후 열처리한 다음 각 시료

의 단면 미세조직을 촬영한 SEM 이미지를 분석한 결과, 도 6 및 도 7에서와 같이 실시예 1, 2는 열처리후에도 표면의 CMAS 성분이 코팅층 내부로의 침투량이 적음을 알 수 있으며 이로써 CMAS 공격(Attack)에 대한 저항성이 우수하다는 것을 입증할 수 있다.

[103] 참고로, 도 6은 CMAS Test (at 1,300°C for 4 hour) 후의 코팅층 단면 미세조직의 SEM 이미지이고, 도 7은 CMAS Test (at 1,300°C for 8 hour) 후의 단면 미세조직의 SEM 이미지이다. 붉은 점선은 SEM-EDS를 통해 분석된 CMAS 성분 침투 깊이를 나타낸다.

[104] 이와 같이 본 발명에 따른 열차폐 코팅용 세라믹 분말은 비교예 2(YSZ)를 제외한 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3은 고온에서도 낮은 열전도도를 유지하여 열전도도가 낮음에 따른 더 우수한 열차단 효과와 고온에서 장시간 유지하여도 단사정이 거의 생성되지 않아 상안정성이 우수함을 확인할 수 있었으며, 다만, 비교예 1 내지 3의 경우에는 CMAS 공격(Attack)에 의한 저항성이 실시예 1, 2에 비해 떨어졌다

[105] 따라서, 본 발명에 따른 가스 터빈의 열차폐 코팅용 저열전도성 코팅 분말인 실시예 1, 2는 열차폐 코팅(TBC) 분야에서 상당한 발전을 기대할 수 있으며, 다층 구조 및 향상된 열 내구성과 함께 공동 도핑된 La 계열 희토류 원소의 통합은 향상된 절연 및 CMAS 공격에 대한 우수한 내성을 보유하고 있으므로 가스 터빈 시스템의 효율성, 신뢰성 및 수명을 향상시킬 수 있는 큰 잠재력을 가지고 있다.

[106] 상술한 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말 및 이를 이용한 열차폐 코팅을 설명하였지만 이는 예를 들어 설명한 것에 불과하며 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능하다는 것을 이 분야의 통상적인 기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.

[107]

[108] 부호의 설명

[109] 10 : 세라믹 코팅층

[110] 10a : 하부 세라믹 코팅층

[111] 10b : 상부 세라믹 코팅층

[112] 20 : 금속본드 코팅층

[113] 30 : 열성장 산화물층

[114] S : 금속 기재

청구범위

- [청구항 1] La 계열 희토류 원소의 산화물들이 공동 도핑된 산화지르코늄(ZrO_2)의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 La 계열 희토류 원소는,
가돌리늄(Gd), 이터븀(Yb) 및 이트륨(Y)을 포함하는 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말.
- [청구항 3] 제1항 및 제2항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 세라믹 코팅 분말은,
초고온 가스 터빈 열차폐 코팅의 상부 세라믹 코팅층으로 사용되는 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 세라믹 코팅 분말은,
 Gd_2O_3 1.5~3.0wt%, Yb_2O_3 2.5~22wt%, Y_2O_3 23~40wt% 및 ZrO_2 Bal.을 포함하는 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 세라믹 코팅 분말은,
입자의 크기가 $-125 +45\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈 열차폐 코팅용 저열전도 세라믹 분말.
- [청구항 6] 금속 기재의 표면에 금속본드 코팅층, 열성장 산화물층(TGO) 및 세라믹 코팅층으로 이루어지는 초고온 가스 터빈용 열차폐 코팅에 있어서,
본드 코팅층의 외면에 코팅되는 하부 세라믹 코팅층 및 하부 세라믹 코팅층의 외면에 코팅되는 상부 세라믹 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈의 저열전도 열차폐 코팅.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 하부 세라믹 코팅층의 소재는,
이트리아-안정화 지르코늄 산화물(YSZ)인 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈의 저열전도 열차폐 코팅.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 하부 세라믹 코팅층은,
두께가 $100\sim 150\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈의 저열전도 열차폐 코팅.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 상부 세라믹 코팅층의 소재는,

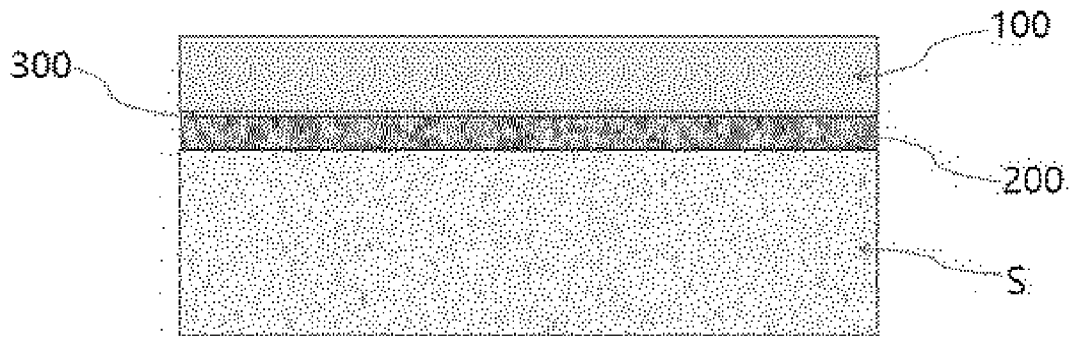
La 계열 희토류 원소의 산화물들이 공동 도핑된 산화지르코늄(ZrO_2)의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈의 저열전도 열차폐 코팅.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 La 계열 희토류 원소는,
가돌리늄(Gd), 이터븀(Yb) 및 이트륨(Y)을 포함하는 것을 특징으로 하는
초고온 가스 터빈의 저열전도 열차폐 코팅.

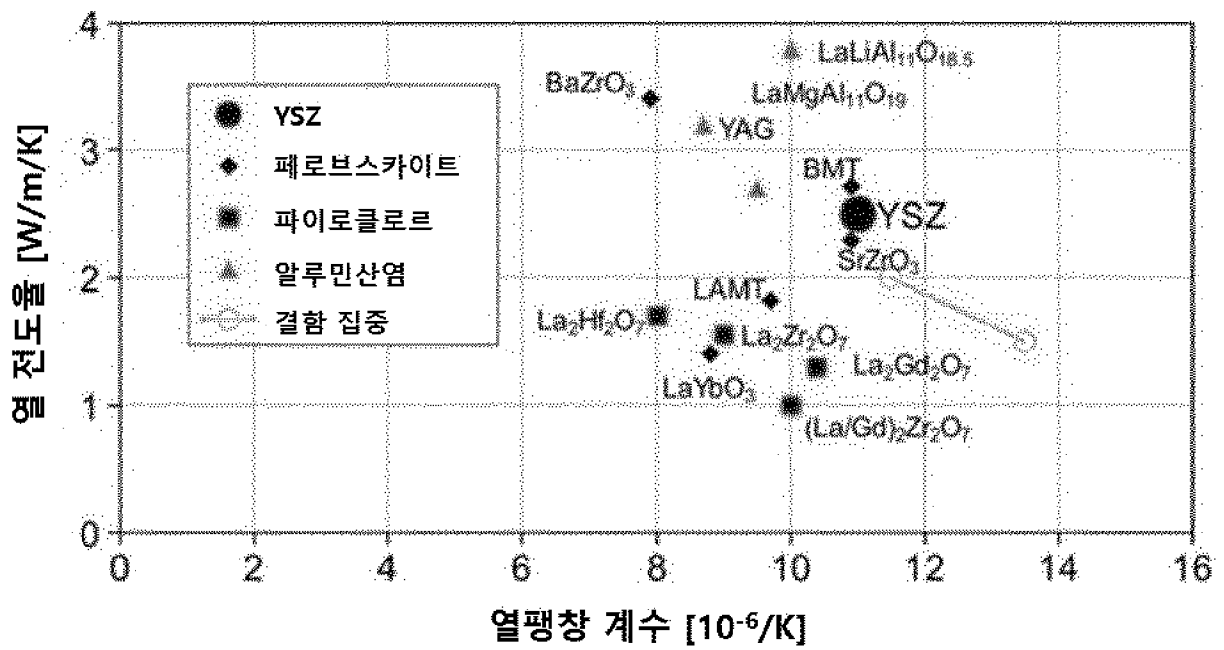
[청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 상부 세라믹 코팅층의 소재는,
 Gd_2O_3 1.5~3.0wt%, Yb_2O_3 2.5~22wt%, Y_2O_3 23~40wt% 및 ZrO_2 Bal.을 포함
하는 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈의 저열전도 열차폐 코팅.

[청구항 12] 제9항에 있어서,
상기 상부 세라믹 코팅층은,
두께가 400~450 μm 인 것을 특징으로 하는 초고온 가스 터빈의 저열전도 열
차폐 코팅.

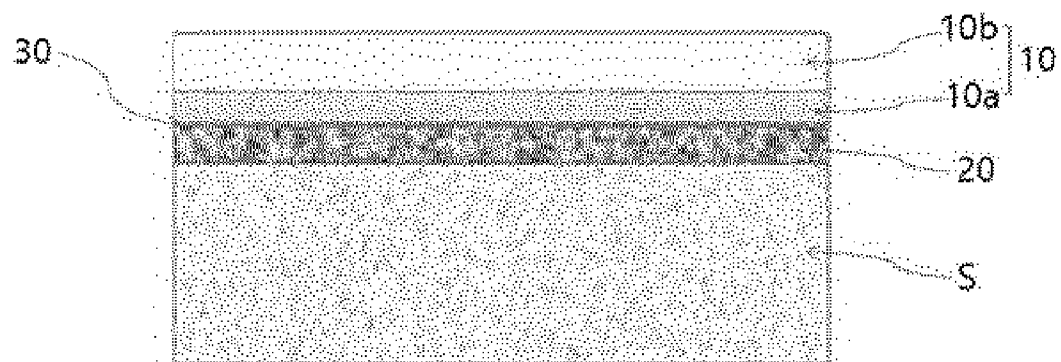
[도1]



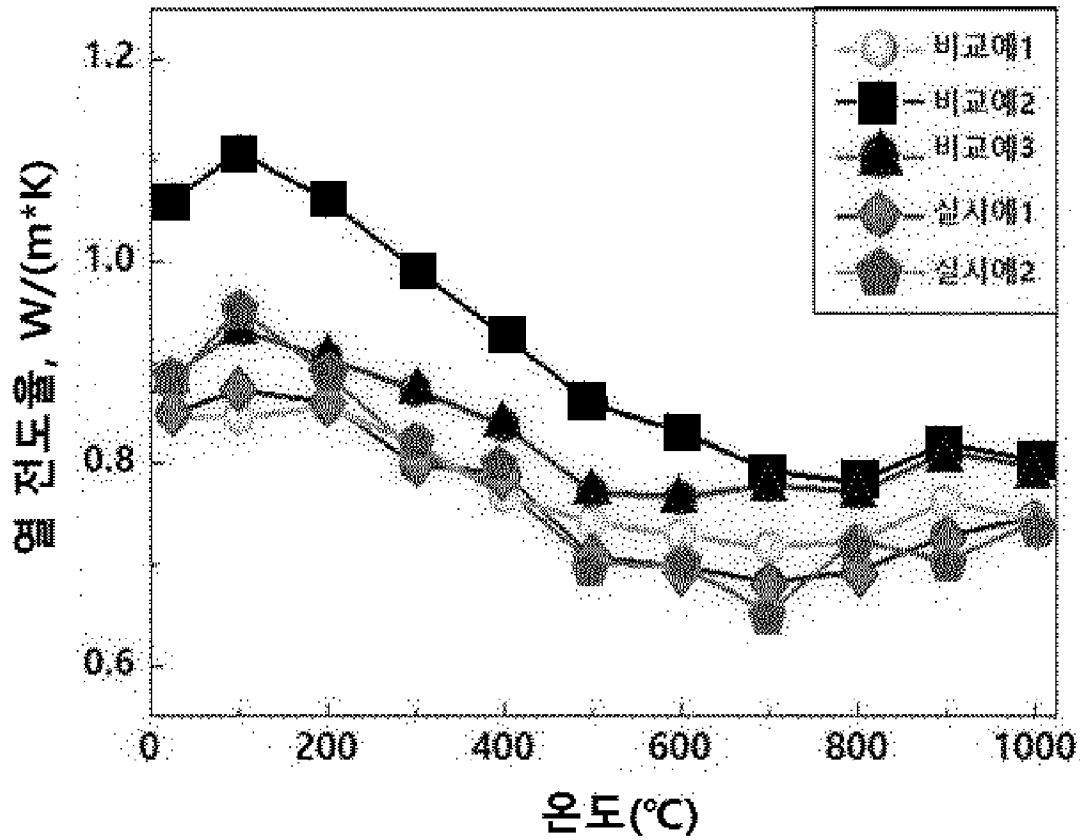
[도2]



[도3]



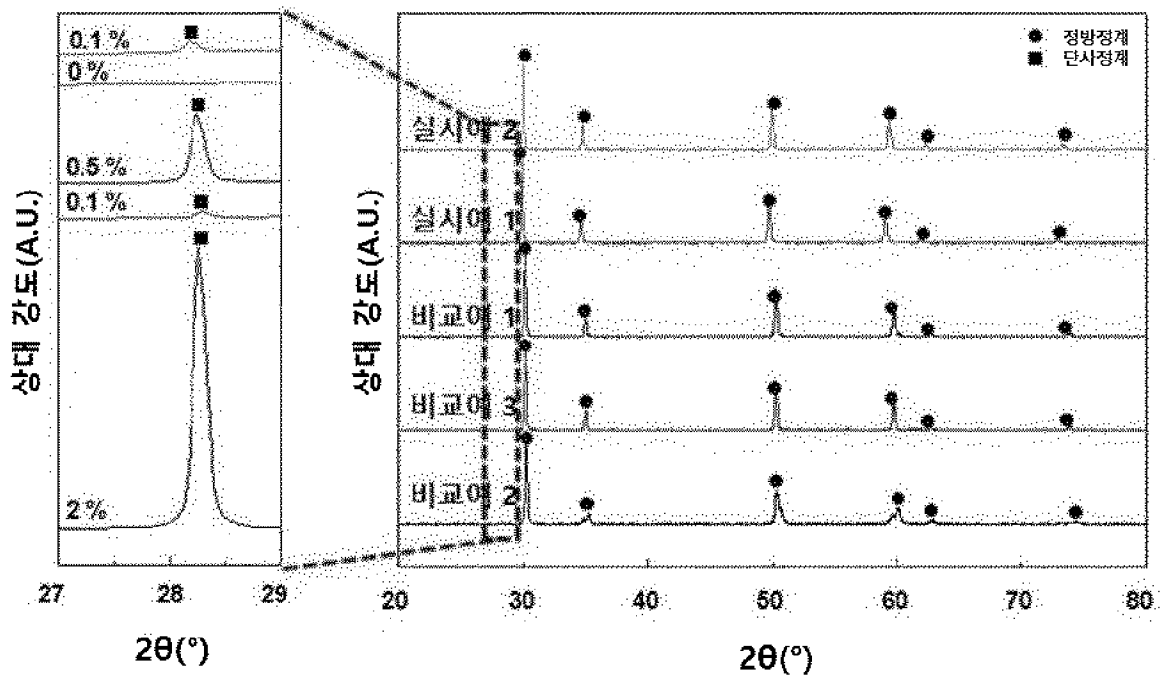
[도4]



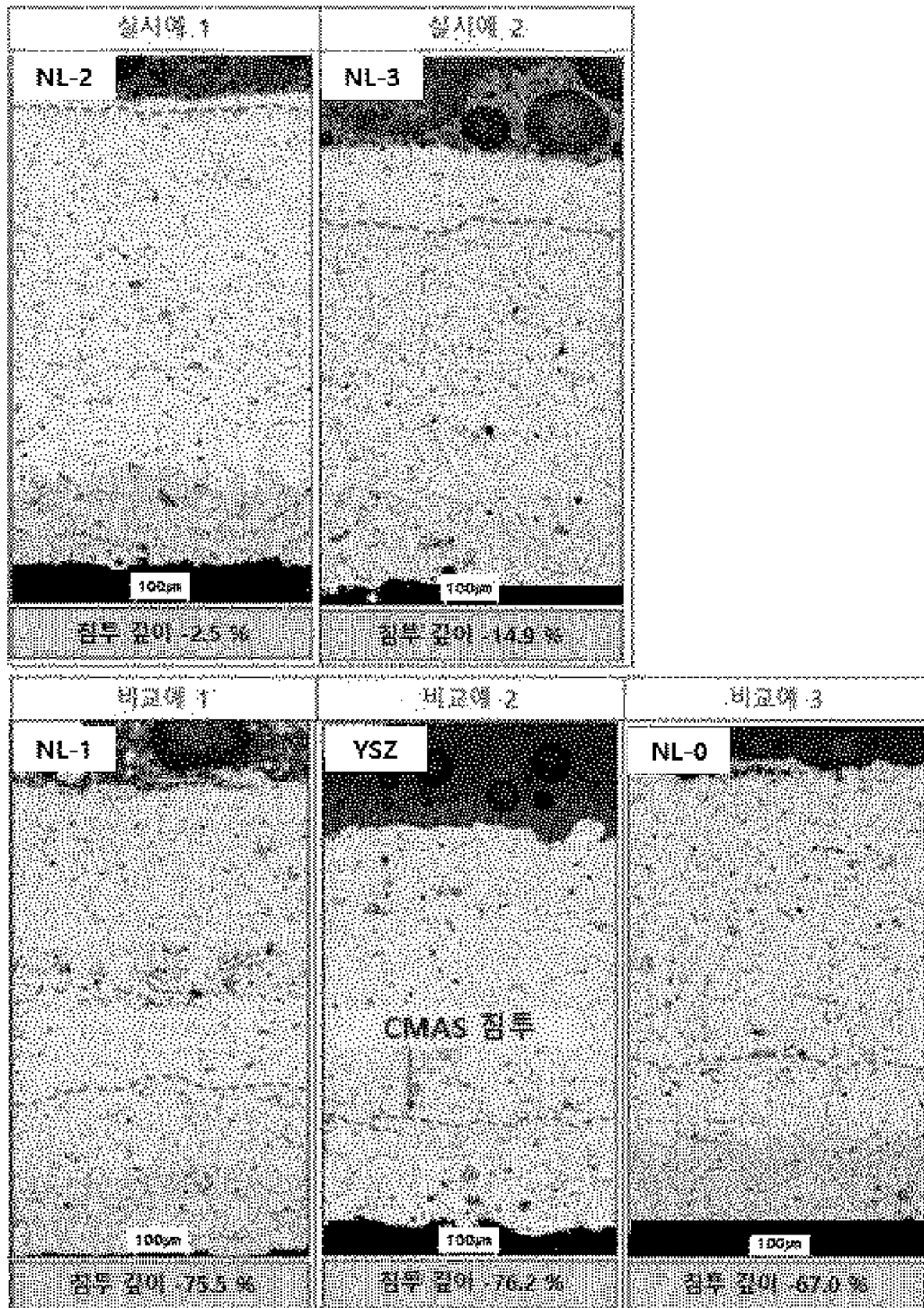
[도5]

[탄사정계 상]

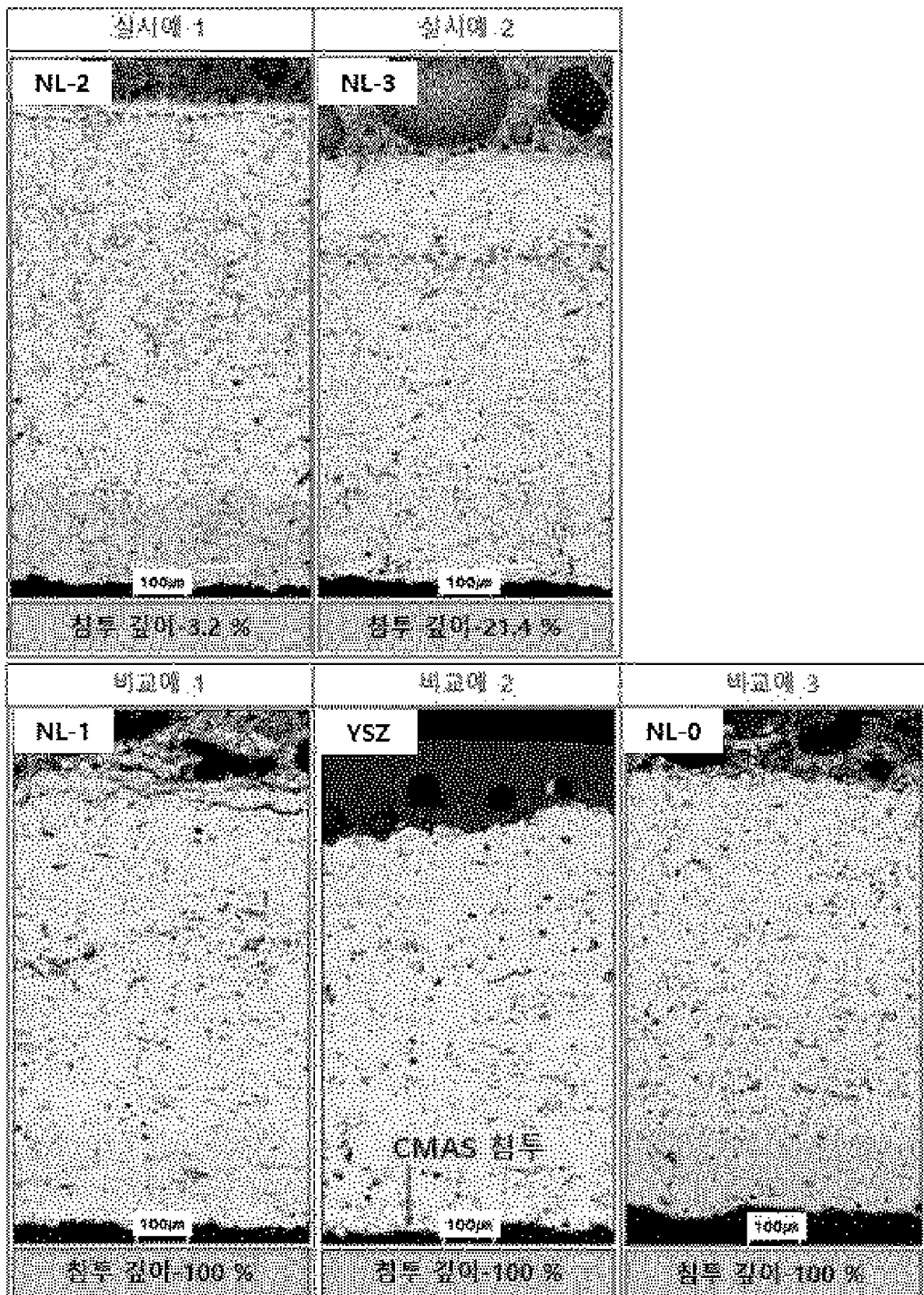
[X선 회절, 1300 °C, 100 시간]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/001688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C 4/11(2016.01)i; C23C 4/134(2016.01)i; C04B 35/488(2006.01)i; F01D 5/28(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) C23C 4/11(2016.01); B05D 7/14(2006.01); B32B 7/02(2006.01); C04B 35/48(2006.01); C04B 35/505(2006.01); C09D 1/00(2006.01); C09D 5/00(2006.01) 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 above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 코팅(coating), 세라믹(ceramic), 분말(powder), 가돌리늄(Gd), 이터븀(Yb), 이트륨(Y)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2010-0118660 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 08 November 2010 (2010-11-08) See paragraphs [0001]-[0002], claim 5 and figures 1-3.	1-5
Y	KR 10-2021-0044295 A (SIEMENS ENERGY GLOBAL GMBH & CO. KG) 22 April 2021 (2021-04-22) See claims 1, 22 and 24.	1-5,9-12
X	KR 10-2006-0047487 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP.) 18 May 2006 (2006-05-18) See paragraphs [0023]-[0025], claims 1 and 4 and figures 4-5.	6-8
Y		2-5,9-12
A	KR 10-2023-0065725 A (SUNGILTURBINE CO., LTD. et al.) 12 May 2023 (2023-05-12) See claim 8 and figure 1.	1-12
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 21 November 2024		Date of mailing of the international search report 22 November 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/001688

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0798478 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 28 January 2008 (2008-01-28) See claims 1-17 and figures 1-3.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/001688

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2010-0118660	A	08 November 2010	KR	10-1189184	B1	10 October 2012
KR	10-2021-0044295	A	22 April 2021	CN	112739663	A	30 April 2021
				DE	102018215223	A1	12 March 2020
				EP	3823943	A1	26 May 2021
				US	2021-0395150	A1	23 December 2021
				WO	2020-048716	A1	12 March 2020
KR	10-2006-0047487	A	18 May 2006	CN	1689800	A	02 November 2005
				EP	1591550	A1	02 November 2005
				EP	1591550	B1	13 November 2019
				EP	1591550	B2	07 June 2023
				JP	2005-313644	A	10 November 2005
				KR	10-0687123	B1	27 February 2007
				RU	2005112931	A	20 November 2006
				SG	116653	A1	28 November 2005
				TW	200538276	A	01 December 2005
				UA	80723	C2	25 October 2007
				US	2005-0244663	A1	03 November 2005
				US	7326470	B2	05 February 2008
KR	10-2023-0065725	A	12 May 2023	None			
KR	10-0798478	B1	28 January 2008	AU	2007-251892	A1	03 April 2008
				AU	2007-251892	B2	08 April 2010
				US	2010-0296943	A1	25 November 2010
				WO	2008-026901	A1	06 March 2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23C 4/11(2016.01)i; C23C 4/134(2016.01)i; C04B 35/488(2006.01)i; F01D 5/28(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23C 4/11(2016.01); B05D 7/14(2006.01); B32B 7/02(2006.01); C04B 35/48(2006.01); C04B 35/505(2006.01); C09D 1/00(2006.01); C09D 5/00(2006.01)

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: 코팅(coating), 세라믹(ceramic). 분말(powder), 가돌리늄(Gd), 이터븀(Yb), 이트륨(Y)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2010-0118660 A (한양대학교 산학협력단) 2010.11.08 단락 [0001]-[0002], 청구항 5 및 도면 1-3	1-5
Y	KR 10-2021-0044295 A (지멘스 에너지 글로벌 게엠베하 운트 코. 카게) 2021.04.22 청구항 1, 22, 24	1-5,9-12
X Y	KR 10-2006-0047487 A (유나이티드 테크놀로지스 코퍼레이션) 2006.05.18 단락 [0023]-[0025], 청구항 1, 4 및 도면 4-5	6-8 2-5,9-12
A	KR 10-2023-0065725 A (주식회사 성일터빈 등) 2023.05.12 청구항 8 및 도면 1	1-12
A	KR 10-0798478 B1 (한양대학교 산학협력단) 2008.01.28 청구항 1-17 및 도면 1-3	1-12

☐ 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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

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

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

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

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년11월21일(21.11.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년11월22일(22.11.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

박태욱

전화번호 +82-42-481-3405

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0118660 A	2010/11/08	KR 10-1189184 B1	2012/10/10
KR 10-2021-0044295 A	2021/04/22	CN 112739663 A	2021/04/30
		DE 102018215223 A1	2020/03/12
		EP 3823943 A1	2021/05/26
		US 2021-0395150 A1	2021/12/23
		WO 2020-048716 A1	2020/03/12
KR 10-2006-0047487 A	2006/05/18	CN 1689800 A	2005/11/02
		EP 1591550 A1	2005/11/02
		EP 1591550 B1	2019/11/13
		EP 1591550 B2	2023/06/07
		JP 2005-313644 A	2005/11/10
		KR 10-0687123 B1	2007/02/27
		RU 2005112931 A	2006/11/20
		SG 116653 A1	2005/11/28
		TW 200538276 A	2005/12/01
		UA 80723 C2	2007/10/25
		US 2005-0244663 A1	2005/11/03
		US 7326470 B2	2008/02/05
KR 10-2023-0065725 A	2023/05/12	없음	
KR 10-0798478 B1	2008/01/28	AU 2007-251892 A1	2008/04/03
		AU 2007-251892 B2	2010/04/08
		US 2010-0296943 A1	2010/11/25
		WO 2008-026901 A1	2008/03/06