



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월12일
(11) 등록번호 10-2542012
(24) 등록일자 2023년06월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 24/08 (2006.01) C23C 24/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 24/082 (2013.01)
C23C 24/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0086251
- (22) 출원일자 2021년07월01일
심사청구일자 2021년07월01일
- (65) 공개번호 10-2022-0029351
- (43) 공개일자 2022년03월08일
- (30) 우선권주장
1020200109540 2020년08월28일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020190004927 A*
KR1020190095797 A
KR101030150 B1
KR101028946 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
- (72) 발명자
김상우
서울특별시 성북구 화랑로14길 5
임준호
서울특별시 성북구 화랑로14길 5
- (74) 대리인
이인행, 김한, 김남식

전체 청구항 수 : 총 29 항

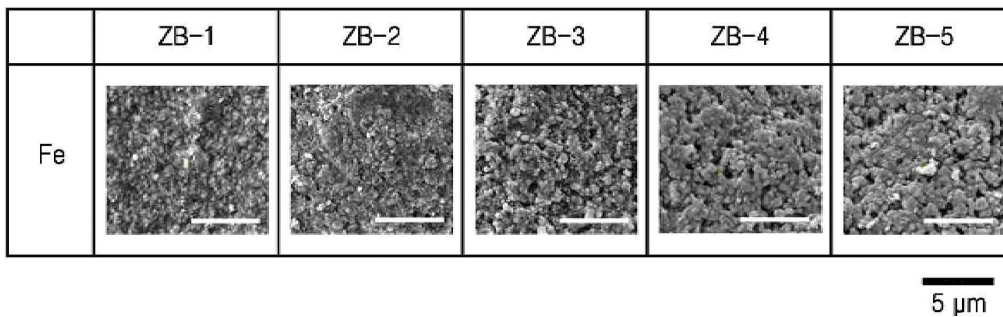
심사관 : 구분승

(54) 발명의 명칭 액상 세라믹 조성물을 이용한 고내열성 코팅막 형성방법 및 이에 의해 제조된 고내열성 코팅막

(57) 요약

본 발명은 극한환경으로부터 기체외장 보호를 위한 고내열/내산화/난·불연 액상 세라믹 코팅막에 관한 것으로, (a) 산화 철(Fe₃O₄) 분말을 포함하는 세라믹 필러, 희석제 및 무기 나노졸을 혼합하여 액상 세라믹 충전제를 제조하는 단계; (b) 기판의 적어도 일면에 상기 액상 세라믹 충전제를 도포하는 단계; 및 (c) 상기 기판을 건조시켜 경화처리하는 단계;를 포함하는 내열성 코팅막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 고내열성 코팅막이 제공된다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

(a) 사산화삼철(Fe_3O_4), 티탄산바륨(BaTiO_3) 및 지르코니아(ZrO_2) 분말을 포함하는 세라믹 필러 10 내지 50 중량%, 희석제 10 내지 30 중량% 및 무기 나노졸 20 내지 80 중량%를 혼합하여 액상 세라믹 충전제를 제조하는 단계;

(b) 기관의 적어도 일면에 상기 액상 세라믹 충전제를 도포하는 단계; 및

(c) 상기 기관을 건조시키는 경화처리를 하여 코팅막을 제조하는 단계; 를 포함하는, 고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 사산화삼철(Fe_3O_4) 함량은 세라믹 필러 함량 기준으로 20 내지 60 중량%인,

고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 사산화삼철(Fe_3O_4) 함량은 세라믹 필러 함량 기준으로 30 내지 50 중량%인,

고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

세라믹 필러, 희석제 및 무기 나노졸을 동시에 혼합하거나, 세라믹 필러 및 희석제를 혼합한 용액에 무기 나노졸을 첨가 혼합하는,

고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹 필러는,

500 내지 1500nm의 입자크기를 가지는,

고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
 상기 액상 세라믹 충전제는 불 밀 공정에 의해 혼합된,
 고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
 상기 희석제는 증류수 또는 알코올인,
 고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
 상기 알코올은 IPA 혹은 n-butanol인,
 고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,
 상기 무기나노졸은 실리카 졸(silica sol) 또는 실리카 하이브리드졸(silica-hybrid sol)인,
 고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 12

제1 항에 있어서,
 상기 (b) 단계는,
 브러쉬 코팅(Brush coating), 스핀 코팅(Spin coating), 스프레이 코팅(Spray coating) 및 딥 코팅(dip coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행되는,
 고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,
 상기 무기나노졸은 알콕시 실란에 용매를 첨가하고 교반하여 얻어지고, 상기 알콕시 실란은 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane), 메틸트리클로로실란(methyltrichlorosilane), 에틸트리메톡시실란(ethyltrimethoxysilane), 에틸트리에톡시실란(ethyltriethoxysilane), 페닐트리메톡시실란(phenyltrimethoxysilane), 페닐트리클로로실란(phenyltrichlorosilane), 페닐아미노프로필트리메톡시실란(phenylaminopropyltrimethoxysilane), 옥틸트리메톡시실란(octyltrimethoxysilane), 옥틸트리클로로실란(octyltrichlorosilane), 옥타데실트리메톡시실란(octadecyltrimethoxysilane), 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane), 프로필트리메톡시실란(propyltrimethoxysilane), n-프로필트리에톡시실란(n-propyltriethoxysilane), 이소프로필트리에톡시실란(isopropyltriethoxysilane), 이소부틸트리메톡시실란(isobutyltrimethoxysilane), 비닐트리에틸옥시실란(vinyltriethoxyoxysilane), 비닐트리메톡시실란(vinyltrimethoxysilane) 및 알릴트리메톡시실란(allyltrimethoxysilane)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인,
 고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,
 상기 (c) 단계는 20℃ 내지 200℃의 온도범위에서 2 내지 24시간 동안 수행되는,

고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후에,

(d) 기관의 표면에 잔류하는 불순물을 제거하는 단계;를 더 포함하는,

고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 기관은 알루미늄, 강판, 티타늄, 구리 또는 스테인리스 합금 재질로 형성되는,

고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

(b) 단계 이전에 상기 기관을 표면처리하는 단계를 더 포함하는,

고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후에,

(d') 실란 용액을 희석제에 분산시켜 발수성 용액을 제조하는 단계;

(e) 상기 경화처리가 완료된 코팅막의 적어도 일면에 상기 발수성 용액을 도포하는 단계; 및

(f) 상기 발수성 용액이 도포된 코팅막을 건조시키는 경화처리를 하여 발수 코팅막을 제조하는 단계;를 포함하는,

고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 발수성 용액은 상기 실란 용액 10 내지 30 중량% 및 상기 희석제 70 내지 90 중량%를 혼합하여 제조되는,

고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

상기 실란 용액은,

hexadecyltrimethoxysilane(HDTMS), methyltriethoxysilane(MTES), phenyl triethoxysilane (PhTES), diethoxy(3-glycidylxypropyl)methylsilane (GPTMS), tetraethylorthosilicate(TEOS), 및 octal triethoxysilane(OTES)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는,

고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 21

제 18 항에 있어서,

상기 회석제는 증류수 또는 알코올인,
고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 22

제 18 항에 있어서,
상기 (e) 단계는,
브러쉬 코팅(Brush coating), 스펀 코팅(Spin coating), 스프레이 코팅(Spray coating) 및 딥 코팅(dip coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행되는,
고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 23

제 18 항에 있어서,
상기 (f) 단계는 80℃ 내지 130℃의 온도범위에서 0.1 내지 3시간 동안 수행되는,
고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 24

제 18 항에 있어서,
상기 (f) 단계 이후에,
(g) 표면에 잔류하는 불순물을 제거하는 단계;를 더 포함하는,
고내열성 코팅막의 제조방법.

청구항 25

제 1 항, 제 3 항 내지 제 5 항, 제 7 항 내지 제 17 항 중 어느 한 방법에 의해 제조되고,
기판의 적어도 일면에 형성되고, 사산화삼철(Fe_3O_4), 티탄산바륨($BaTiO_3$) 및 지르코니아(ZrO_2) 분말을 포함하는,
고내열성 코팅막.

청구항 26

제 25 항에 있어서,
상기 코팅막의 내열 온도는 900℃ 내지 1000℃인,
고내열성 코팅막.

청구항 27

제 25 항에 있어서,
상기 코팅막의 두께는 15 내지 100 μ m인,
고내열성 코팅막.

청구항 28

제 25 항에 있어서,
상기 코팅막의 평균 입자크기는 500 내지 1500nm인,
고내열성 코팅막.

청구항 29

제 25 항에 있어서,

상기 기판은 알루미늄, 강판, 티타늄, 구리 또는 스테인리스 합금 재질로 이루어지는, 고내열성 코팅막.

청구항 30

제 18 항 내지 제 24 항 중 어느 한 방법에 의해 제조되고,

기판의 적어도 일면에 형성되고, 사산화삼철(Fe_3O_4), 티탄산바륨($BaTiO_3$) 및 지르코니아(ZrO_2) 분말을 포함하는 코팅막; 및

상기 코팅막의 적어도 일면에 형성되고, 실란 화합물을 포함하는 발수 코팅막;을 포함하는, 고내열성 코팅막.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 발수 코팅막의 두께는 0.5 내지 3 μm 인,

고내열성 코팅막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온환경에서 내열성 및 내산화성이 우수한 난연성/불연성 코팅막을 형성할 수 있는 액상 세라믹 조성물을 이용한 고내열성 코팅막 형성방법 및 이에 의해 제조된 고내열성 코팅막에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속, 목재, 섬유 플라스틱 등의 내식성, 내열성 및 내마모성 등을 향상시키기 위하여 표면에 세라믹 코팅막을 형성하게 된다. 상기 세라믹 코팅막을 형성하기 위한 코팅제는 액상의 세라믹 조성물 형태를 가질 수 있다. 상기 액상의 세라믹 코팅제는 기판 소재의 기능이나 수명을 연장하기 위하여 용매에 용해할 수 있는 열가소성 혹은 열경화성 고분자 수지에 각각의 목적에 맞는 기능성 필러 재료를 부가시켜 제조하게 된다. 일반적인 열가소성 고분자 수지 혹은 열경화성 고분자 수지로 구성된 코팅제는 낮은 용점으로 인하여 사용 온도가 통상 200 $^{\circ}C$ 를 넘지 않는다. 내열 고분자로 대표적인 폴리아릴에테르케톤(PEEK; polyetheretherketone) 고분자는 용점이 343 $^{\circ}C$ 로 260 $^{\circ}C$ 까지 고온내구성을 가지나 주로 용융시켜서 사용하는 사출성형용이나 압출성형용으로 많이 사용되고 있다. PEEK는 용매에 잘 용해되지않기 때문에 코팅용 액상 수지로는 적합하지 않다. 따라서 PEEK 분말을 분산매에 분산시킨 분산액을 분말도장 형태로 기판 상에 코팅한 후 용점 이상의 고온(400 $^{\circ}C$)에서 용융시켜 코팅막을 제조하게 된다. 또다른 내열 폴리머 코팅제인 폴리이미드(PI; polyimide)는 PI의 전구체 용액인 PAA(polyamic acid)를 기판에 코팅한 다음 약 350 $^{\circ}C$ 의 진공분위기에서 열처리하여 300 $^{\circ}C$ 내지 350 $^{\circ}C$ 정도의 범위에서 사용할 수 있는 내열 코팅막을 형성한다. 고내열 혹은 불연성 등의 극한 환경용에서는 500 $^{\circ}C$ 이상의 고온 특성이 요구되므로 상술한 고분자 내열 소재를 사용하는 것은 실질적으로 불가능하다.

[0003] 고내열성을 가지는 코팅 소재중 금속은 산화되기 쉽기 때문에 고온산화분위기에서는 사용에 부적합하다. 여기에 적합하게 사용될 수 있는 코팅소재로는 세라믹 소재가 있으며, 이러한 세라믹 소재를 포함하는 무기 도료가 내열코팅막으로 사용될 수 있다. 특히 산업용 고온기기 내·외면에 내열 무기도료의 적용은 상품의 기능화를 통한 고부가가치 창조, 폭넓은 용도 개발을 위해서는 필수적이라 할 수 있다. 고내열성이 요구되는 금속 및 비금속 제품의 표면을 세라믹화함으로써 내열성뿐만 아니라 우수한 접착력, 내약품성 등 고 기능을 구현할 수 있는 고내열 도료를 개발하는 제품의 수명연장과 기능성 부여를 가능하게 한다는 점에서 중요하다.

[0004] 이러한 세라믹 코팅제를 기판에 코팅하기 위한 제조방법은 진공장비 혹은 플라즈마 용사코팅 장비를 이용한 건식코팅법이 주로 사용되고 있다. 이들 건식코팅법은 특성이 매우 우수하지만 값비싼 장비를 사용해야하며 생산 비용이 높고 대면적 적용에 불리하다. 비용이 저렴하면서도 대면적 도포가 가능한 습식 코팅법은 내열 세라믹 분말을 고분자 수지에 녹여서 코팅한 다음 1차 고온에서 고분자 수지를 제거한 후 2차 소결온도에서 소성하여

코팅막을 얻는다. 그러나 이 습식 코팅법은 세라믹 필러를 소결온도까지 고온으로 소성해야하는 어려움과 대면적 코팅을 위해서는 대형 소결로가 필요하기 때문에 대면적 코팅 보다는 소형 전자부품 등의 코팅에 적용되고 있다. 습식 세라믹 코팅의 소성온도를 낮추기 위하여 세라믹 졸 코팅법이 제안되어 있다. 고온용 세라믹 졸은 매우 얇은 박막을 제조할 때 소성 온도를 500℃이하까지 낮출 수 있어 주로 박막코팅에 적용되고 있으나 고가의 졸 전구체(precursor)와 두께 한계로 도장용으로 사용하기에는 부적합하다.

[0005] 액상 세라믹 코팅제는 고온에서 소성하지 않을 경우, 코팅막의 물성이 매우 낮게 되고 코팅 표면이 쉽게 긁히거나 박리되는 등의 문제가 발생하기 때문에 도장용 도료와 같이 저렴하고 용이하게 적용이 어려워 특수 코팅제로 소형 제품이나 특정 제품에 국한되어 사용되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 종래부터 문제가 되어왔던 액상의 세라믹 코팅제의 고온 소성시 발생하는 코팅막의 박리 혹은 파괴를 해결하기 위하여 저온에서도 소성이 가능한 저온 소성용 나노 복합체 세라믹 코팅제 및 이를 이용한 코팅 방법의 제공을 목적으로 한다. 이를 통해 고온 소성이 없이 용이하게 대면적의 다양한 기판에 고내열성을 가지는 난연성/불연성 코팅제를 형성할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 관점에 의하면 (a) 산화 철(Fe₃O₄) 분말을 포함하는 세라믹 필러, 희석제 및 무기 나노졸을 혼합하여 액상 세라믹 충전제를 제조하는 단계; (b) 기판의 적어도 일면에 상기 액상 세라믹 충전제를 도포하는 단계; 및 (c) 상기 기판을 건조시키는 경화처리를 하여 코팅막을 제조하는 단계;를 포함하는 고내열성 코팅막의 제조방법이 제공된다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 액상 세라믹 충전제는 세라믹 필러 10내지50 중량%, 희석제 10내지30중량% 및 무기 나노졸 20내지80중량%을 혼합하여 제조될 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 산화 철(Fe₃O₄) 함량은 세라믹 필러 함량 기준으로 20 내지 60 중량%일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 산화 철(Fe₃O₄) 함량은 세라믹 필러 함량 기준으로 30 내지 50 중량%일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계는, 세라믹 필러, 희석제 및 무기 나노졸을 동시에 혼합하거나, 세라믹 필러 및 희석제를 혼합한 용액에 무기 나노졸을 첨가 혼합하여 수행될 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 세라믹 필러는, 티탄산바륨(BaTiO₃), 알루미늄(Al₂O₃), 지르코니아(ZrO₂), 탄화규소(SiC), 진주(pearl) 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 분말을 포함할 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 세라믹 필러는 500 내지 1500nm의 입자 크기를 가질 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 액상 세라믹 충전제는 볼 밀 공정에 의해 혼합될 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 희석제는 증류수 또는 알코올일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 알코올은 IPA 혹은 n-butanol일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 나노졸은 실리카 졸(silica sol) 또는 실리카 하이브리드졸(silica-hybrid sol)일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는, 브러쉬 코팅(Brush coating), 스펀 코팅(Spin coating), 스프레이 코팅(Spray coating) 및 딥 코팅(dip coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 나노졸은 알콕시 실란에 용매를 첨가하고 교반하여 얻어지고, 상기 알콕시 실란은 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane), 메틸트리클로로실란(methyltrichlorosilane), 에틸트리메톡시실란(ethyltrimethoxysilane), 에틸트리에톡시실란(ethyltriethoxysilane), 페닐트리메톡시실란(phenyltrimethoxysilane), 페닐트리클로로실란(phenyltrichlorosilane), 페닐아미노프로필트리메톡시실란(phenylaminopropyltrimethoxysilane), 옥틸트리메톡시실란(octyltrimethoxysilane), 옥틸트리클로로실란

(octyltrichlorosilane), 옥타데실트리메톡시실란(octadecyltrimethoxysilane), 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane), 프로필트리메톡시실란(propyltrimethoxysilane), n-프로필트리메톡시실란(n-propyltriethoxysilane), 이소프로필트리메톡시실란(isopropyltriethoxysilane), 이소부틸트리메톡시실란(isobutyltrimethoxysilane), 비닐트리에틸옥시실란(vinyltriethyloxysilane), 비닐트리메톡시실란(vinyltrimethoxysilane) 및 알릴트리메톡시실란(allyltrimethoxysilane)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계는 20℃ 내지 200℃의 온도범위에서 2 내지 24시간 동안 수행될 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계 이후에, (d) 기관의 표면에 잔류하는 불순물을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 기관은 알루미늄, 강판, 티타늄, 구리 또는 스테인리스 합금 재질로 형성될 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, (b) 단계 이전에 상기 기관을 표면 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 방법에 의해 제조되고, 기관의 적어도 일면에 형성되고, 산화 철(Fe₃O₄) 분말을 포함하는 고내열성 코팅막이 제공된다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 고내열성 코팅막의 내열 온도는 900℃ 내지 1000℃일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 고내열성 코팅막의 두께는 15 내지 100 μ m일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 고내열성 코팅막의 평균 입자 크기는 500 내지 1500nm일 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 기관은 알루미늄, 강판, 티타늄, 구리 또는 스테인리스 합금 재질로 이루어질 수 있다.
- [0029] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 관점에 의하면, 상기 (c) 단계 이후에, (d') 실란 용액을 희석제에 분산시켜 발수성 용액을 제조하는 단계; (e) 상기 경화처리가 완료된 코팅막의 적어도 일면에 상기 발수성 용액을 도포하는 단계; 및 (f) 상기 발수성 용액이 도포된 코팅막을 건조시키는 경화처리를 하여 발수 코팅막을 제조하는 단계;를 포함하는, 고내열성 코팅막의 제조방법이 제공된다.
- [0030] 다른 실시예에 있어서, 상기 발수성 용액은 상기 실란 용액 10 내지 30 중량% 및 상기 희석제 70 내지 90 중량%를 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0031] 다른 실시예에 있어서, 상기 실란 용액은, hexadecyltrimethoxysilane(HDTMS), methyltriethoxysilane(MTES), phenyl triethoxysilane (PhTES), diethoxy(3-glycidyloxypropyl)methylsilane (GPTMS), tetraethylorthosilicate(TEOS), 및 octal triethoxysilane(OTES)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0032] 다른 실시예에 있어서, 상기 희석제는 증류수 또는 알코올일 수 있다.
- [0033] 다른 실시예에 있어서, 상기 (e) 단계는, 브러쉬 코팅(Brush coating), 스핀 코팅(Spin coating), 스프레이 코팅(Spray coating) 및 딥 코팅(dip coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있다.
- [0034] 다른 실시예에 있어서, 상기 (f) 단계는 80℃ 내지 130℃의 온도범위에서 0.1 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0035] 다른 실시예에 있어서, 상기 (f) 단계 이후에, (g) 표면에 잔류하는 불순물을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 방법에 의해 제조된 발수 코팅막을 포함하는 고내열성 코팅막이 제공된다.
- [0037] 다른 실시예에 있어서, 상기 발수 코팅막의 두께는 0.5 내지 3 μ m일 수 있다.

발명의 효과

- [0038] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 고내열성 코팅막을 이용할 경우, 고온 소성이 없이 용이하게 대면적의 다양한 기관에 고내열/내산화/난·불연 코팅막을 경제적으로 형성할 수 있다. 또한, 스프레이 또는 붓 등을 이용하여 쉽게 적용할 수 있고 이로 인해 작업의 번거로움 및 작업시간을 단축할

수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 혼합 분말의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금(Al)과 철 합금(Fe)에 형성된 코팅막에 대해서 연필경도 테스트를 수행한 이후의 표면을 관찰한 결과이다.
- 도 3은 도 2의 시편과 동일한 시편에 대해서 Leeb 경도 시험기를 이용하여 각각의 경도테스트 후의 압흔 흔적을 2배율 사진으로 나타낸 모습이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 시편의 경화 온도 변화 및 시간에 따른 Leeb 경도를 그래프로 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금(Al)과 철 합금 원판(Fe)의 조성변화에 따른 화염테스트 전/후를 관찰한 결과이다.
- 도 6 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금(Al)과 철 합금 원판(Fe)의 같은 조성물에 대한 Fe₃O₄ 함량 변화에 대하여 화염테스트 전/후를 관찰한 결과이다.
- 도 11(a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금(Al)과 철 합금 원판(Fe)에 대해 Fe₃O₄ 함량 변화에 따라 내열성 테스트를 수행한 이후의 표면을 관찰한 결과이고, 도 11(b)는 티타늄 합금(Ti)에 대해 원판 및 Fe₃O₄를 첨가하였을 때 내열성 테스트 전/후를 관찰한 결과이다.
- 도 12는 알루미늄 합금(Al)과 철 합금(Fe)에 무기 나노 졸만 코팅된 모습이다.
- 도 13(a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 산화 철(Fe₃O₄)을 세라믹 필러에 첨가하여 철 강판(Fe)의 부식이 방지되는 모습을 나타낸 것이고, 도 13(b)는 본 발명의 다른 실시예에 따라 발수 코팅을 진행하여 철 강판(Fe)의 부식이 방지되는 모습을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 하며, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 길이 및 면적, 두께 등과 그 형태는 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다. 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 액상의 세라믹 충전제는 세라믹 필러를 무기 나노졸(nanosol)에 분산시켜 제조한다.
- [0042] 상기 세라믹 충전제의 조성은 산화 철(Fe₃O₄) 분말을 포함하는 세라믹 필러 10내지50 중량%와 증류수 또는 알코올 중에서 선택된 희석제 10내지30중량% 및 무기 나노졸 20내지80중량%로 이루어질 수 있다.
- [0043] 기관 표면에 세라믹 충전제로 코팅할 경우 일반적으로 물(H₂O) 또는 산소 등 산화제와 반응하여 기관이 부식된다. 기관의 부식 발생을 억제하고자 세라믹 필러에 산화 철(Fe₃O₄)을 첨가하면 기관의 부식을 방지할 수 있다. 또한, 산화 철(Fe₃O₄)의 열팽창계수가 기관과 유사하여 기관과 코팅막의 접착력이 향상될 수 있다. 상기 산화 철(Fe₃O₄) 함량은 세라믹 필러 함량 기준으로 20 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 50 중량% 포함될 수 있다. 또한, 상기 세라믹 필러는 고내열성과 강도가 우수한 물질로서, 분말 형태의 Al₂O₃, ZrO₂, SiC,

BaTiO₃, 진주조개껍질(pearl) 및 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다. 상기 세라믹 필러를 구성하는 세라믹 분말 입자의 크기는 500 내지 1500nm 범위를 가질 수 있다. 상기 세라믹 충전제는 2 이상 세라믹 분말 필러, 희석제 및 무기 나노졸이 불-밀 공정으로 혼합된 것일 수 있다. 세라믹 충전제 제조시, 세라믹 필러, 희석제 및 무기 나노졸을 동시에 혼합할 수 있다. 세라믹 필러를 무기 나노 졸과 함께 오랫동안 교반 하게 되면 겔(gel)화가 일어날 수 있어, 세라믹 필러 및 희석제를 혼합한 용액에 무기 나노졸을 나중에 첨가함으로써 겔화를 방지할 수 있다.

[0044] 상기 희석제 중 알코올 기반 혼합용매는 IPA 혹은 n-butanol을 포함할 수 있고, 수분을 20wt% 이하로 함유할 수 있다.

[0045] 무기 나노졸은 실리카 졸(silica sol) 또는 실리카 하이브리드졸(silica-hybrid sol)을 포함할 수 있다. 상기 무기 나노졸의 알콕시 실란에 용매를 첨가하여 교반하여 얻어질 수 있다. 상기 알콕시 실란은 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane), 메틸트리클로로실란(methyltrichlorosilane), 에틸트리메톡시실란(ethyltrimethoxysilane), 에틸트리에톡시실란(ethyltriethoxysilane), 페닐트리메톡시실란(phenyltrimethoxysilane), 페닐트리클로로실란(phenyltrichlorosilane), 페닐아미노프로필트리메톡시실란(phenylaminopropyltrimethoxysilane), 옥틸트리메톡시실란(octyltrimethoxysilane), 옥틸트리클로로실란(octyltrichlorosilane), 옥타데실트리메톡시실란(octadecyltrimethoxysilane), 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane), 프로필트리메톡시실란(propyltrimethoxysilane), n-프로필트리에톡시실란(npropyltriethoxysilane), 이소프로필트리에톡시실란(isopropyltriethoxysilane), 이소부틸트리메톡시실란(isobutyltrimethoxysilane), 비닐트리에틸옥시실란(vinyltriethoxysilane), 비닐트리메톡시실란(vinyltrimethoxysilane) 및 알릴트리메톡시실란(allyltrimethoxysilane) 중 어느 하나 이상일 수 있다. 상기 무기 나노졸은 액상 세라믹 충전제를 하나로 결합하여 기판과의 부착성을 향상시키는 바인더의 역할을 수행할 수 있다.

[0046] 상기 액상의 세라믹 충전제는 기판의 표면에 도포된 후 건조되는 경화처리 단계를 거쳐 기판의 표면에 고내열성 코팅막을 형성할 수 있다. 도포하는 방법으로는 브러쉬 코팅(Brush coating), 스핀 코팅(Spin coating), 스프레이 코팅(Spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 어느 하나 이상의 방법으로 수행될 수 있다.

[0047] 상기 건조하는 단계는 20 내지 200℃의 온도범위에서 2 내지 24시간동안 수행될 수 있다. 상기 건조하는 단계 이후에는 기판의 표면에 잔류하는 불순물을 제거하는 단계가 더 수행될 수 있다.

[0048] 상기 기판은 금속, 세라믹, 고분자 등 내열성이 필요한 소재라면 모두 적용될 수 있다. 예를 들어, 금속의 경우에는 강재, 스테인리스강, 알루미늄합금, 티타늄 합금, 구리 합금 등이 포함될 수 있다. 상기 기판은 기 표면 처리된 것일 수 있다.

[0049] 이와 같이 기판의 표면에 도포되어 형성된 고내열성 코팅막은 두께가 15 내지 100μm 범위를 가질 수 있다. 또한 이러한 고내열성 코팅막의 내열 온도는 최대 1000℃까지 이를 수 있다. 고내열성 코팅막의 평균 입자크기는 500 내지 1500nm일 수 있다.

[0050] 이하에서는, 본 발명의 이해를 돕기 위한 고내열성 코팅막의 제조 예 및 실험 예들을 설명한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 아래의 실시예 및 실험예만으로 한정되는 것은 아니다.

[0051] **<실시예 1> 액상 세라믹 조성물을 이용한 코팅막 형성**

[0052] 표 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 고내열성 코팅막을 제조하기 위한 액상 세라믹 충전제의 조성이 나타나 있다. 표 1에서의 기호에 해당되는 물질은 표 1 하단에 표시되어 있다. ZB 샘플은 세라믹 필러, 희석제와 무기 나노 졸을 함께 불-밀을 시킨 것이고, ZB-1 내지 ZB-5는 세라믹 필러, 희석제를 불-밀링한 후 다시 무기 나노 졸을 첨가하여 6시간 재 불-밀링을 하여 혼합한 것이다.

[0053] 또한 해당되는 충전제로 알루미늄 합금(Al) 및 철 합금(Fe) 표면에 코팅막을 형성하였고, 각각의 경우 코팅막의 두께는 Sample 1 (Al : 85μm, Fe :63μm), Sample 2 (Al : 85μm, Fe :51μm), Sample 3 (Al : 33μm, Fe :32μm), Sample 4 (Al : 16μm, Fe :15μm), Sample 5 (Al : 65μm, Fe :32μm), Sample 6 (Al : 30μm, Fe :15μm), Sample 7 (Al : 38μm, Fe :15μm)이다.

표 1

Sample	시편명	A%	Z%	S%	B%	F%	P%	H%	IPA%	n-Butanol%	비중
1	AZS-1	10	15.33	2.67	0	3.33	2	66.67	0	0	1.124
2	ZB	0	8.33	0	8.33	16.67	0	41.67	22.92	2.08	1.158
3	ZB-1	0	16.67	0	16.67	0	0	41.66	22.92	2.08	1.236
4	ZB-2	0	11.665	0	11.665	10	0	41.67	22.92	2.08	1.198
5	ZB-3	0	8.33	0	8.33	16.67	0	41.67	22.92	2.08	1.126
6	ZB-4	0	5	0	5	23.33	0	41.67	22.92	2.08	1.205
7	ZB-5	0	0	0	0	33.33	0	41.67	22.92	2.08	1.141

A: Al₂O₃, Z: ZrO₂, S: SiC, B: BaTiO₃, F: Fe₃O₄, P: Pearl, H: Hybrid sol binder

[0055] 도 1은 표 1의 시편명 ZB-1 내지 ZB-5를 구성하는 세라믹 혼합 분말의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지이다. 도 1을 참조하면, ZB-2 및 ZB-3 샘플이 Z, B, F성분 간의 분산이 양호하여 나노 복합구조체가 가장 잘 형성됨을 확인할 수 있다. 반면에, ZB-1 샘플은 B함량이 높아서 상당히 응집된 나노 복합구조를 하고 있으며, ZB-4 및 ZB-5는 B함량이 감소하고 F함량이 증가하면서 입자가 조대해짐을 확인할 수 있다. ZB-1 및 ZB-4, ZB-5 샘플에서의 응집체의 생성 및 입자 조대화는 고온 열충격후 크랙 발생을 증가시킨다는 한계점이 존재할 수 있다. 이 때, 혼합 분말의 평균 입자 크기는 500내지1500nm 범위이다.

[0056] 표 1의 샘플 1 내지 7의 조성물은 세라믹 충전제를 실리카 하이브리드 졸에 혼합한 후 교반하여 형성하였다. 표 1에 나타낸 세라믹 충전제를 구성하는 세라믹 분말들은 불-밀을 이용하여 24시간 동안 혼합하였다. 다음 혼합된 세라믹 충전제를 실리카 하이브리드 졸과 혼합한 후 다시 6시간동안 불-밀로 교반하였다. 다음으로, 제조된 액상의 세라믹 조성물을 알루미늄기판(Al)과 강판(Fe)에 스프레이 코팅법으로 도포한 후 경화처리하여 세라믹 코팅막을 형성하였다. 경화처리는, 예를 들어, 상온에서 24시간 건조하여 수행하였다. 마지막으로 기판 표면에 남아있는 불순물을 제거함으로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 고내열성 코팅막을 제조하였다.

[0057] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금(Al)과 철 합금(Fe)에 형성된 코팅막에 대해서 연필경도 테스트를 수행한 이후의 표면을 관찰한 결과이다. 표 2에는 각 시편의 연필경도 시험 결과가 나타나 있다. AZS-1, ZB 코팅막에 대해 화염테스트를 수행한 것을 AZS-1(F), ZB(F)로 표시하였다.

[0058] 도 2에서의 (a)는 Sample 1(AZS-1)에 해당되는 코팅막에 연필경도 테스트를 수행하여 관찰한 결과이며, (b)는 동일한 코팅막에 대해서 화염테스트를 수행한 후의 결과이다. 도 2의 (c)는 Sample 2(ZB)에 해당되는 코팅막의 연필경도 테스트 관찰 결과이며, (d)는 동일한 코팅막에 대해서 화염테스트를 수행한 후의 결과이다. 이를 참조하면, 화염 테스트 후에도 화염 테스트 전과 마찬가지로 코팅막의 박리나 파괴가 발생되지 않음을 확인할 수 있다.

[0059] 도 2의 (e), (f) 및 (g)는 도 2의 (c)와 동일한 조성의 sample 5의 충전제를 사용하여 연필경도 테스트를 수행한 결과이다. 다만 도 2의 (c)는 세라믹 충전제와 실리카 하이브리드 졸을 함께 불-밀로 24시간 교반 하였고 도 2의 (e)의 경우에는 실온에서 세라믹 충전제를 구성하는 세라믹 분말을 먼저 24시간 불-밀 교반을 한 후, 혼합된 세라믹 충전제와 실리카 하이브리드 졸을 혼합한 후 6시간 불-밀 교반을 하였고, 도 2의 (f) 및 (g)는 경화처리의 온도를 각각 100℃ 및 150℃로 드라이 오븐에서 3시간 수행하였다는 점에서 차이가 있다. 도 2 및 표 2에서, ZB-3(RT)는 경화온도가 상온경화, ZB-3(100)은 100℃ 3시간 경화, ZB-3(150)은 150℃ 3시간 경화한 것을 나타낸다. 이를 참조하면, 모든 조건에서 코팅막의 형성이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0060] 표 2에는 도2의 시편과 동일한 시편에 대해서 연필강도 테스트 결과에 대해 정리되어 있다.

표 2

Sample No.#	Substrate	1D	7D	14D	21D	28D
AZS-1	Al	X	9H	9H	9H	9H

	Fe	X	5H	5H	6H	7H
AZS-1(F)	Al	9H	9H	9H	9H	9H
	Fe	9H	9H	9H	9H	9H
ZB	Al	8H	9H	9H	9H	9H
	Fe	8H	8H	8H	9H	9H
ZB(F)	Al	8H	9H	9H	9H	9H
	Fe	9H	9H	9H	9H	9H
ZB-3(R.T)	Al	9H	9H	9H	9H	9H
	Fe	9H	9H	9H	9H	9H
ZB-3(100)	Al	9H	9H	9H	9H	9H
	Fe	8H	9H	9H	9H	9H
ZB-3(150)	Al	9H	9H	9H	9H	9H
	Fe	9H	9H	9H	9H	9H

[0062] 표 2를 참조하면 Sample ZB의 철 강판(Fe)는 경과 시간이 14일까지 연필경도의 값이 8H의 값을 나타내나, 본 발명의 ZB-3(R.T)의 철 강판(Fe)는 경화 1일부터 9H의 값을 나타낸다. 이 차이점은 불-밀의 차이점이 있다. Sample ZB는 세라믹 충전제와 무기 나노졸을 함께 24시간 불-밀로 24시간 교반 하였으며, 본 발명의 ZB-3는 세라믹 충전제를 불-밀 24시간 교반 후 무기 나노졸을 혼합하여 6시간 불-밀 교반을 하였다는 점에 차이가 있다. ZB의 철 강판(Fe)는 무기 나노졸의 겔(Gel)화가 나타나며 특성이 떨어졌기 때문이다. 상기 현상을 막고자 본 발명의 ZB-3는 무기 나노졸의 교반시간을 6시간으로 줄여 겔(Gel)화를 방지하였다.

[0063] 도 3은 표 3의 시편과 동일한 시편에 대해서 Leeb 경도 시험기를 이용하여 각각의 경도테스트 후의 압흔 흔적을 2배율 사진으로 나타내는 모습이다. Leeb경도 시험은 반동속도를 충격속도로 나누어 나타내는 값

$$\left(\frac{\text{Rebound velocity}}{\text{Impact velocity}} \times 1000 \right)$$
으로 기관위의 도막의 경도를 측정하는 것으로 수치가 클수록 도막의 경도가 높다는 것을 의미한다. Fe는 철 기관(강판)으로 경도가 높기 때문에 Hv비커스 경도로 측정하였고 Al 기관일 경우 기관 경도가 낮게 때문에 HB브리넬 경도로 측정하였다. 표 2 및 표 3의 D는 경화시간(Day)을 의미하며 표 3에서 (R.T)는 경화온도가 상온경화, (100)은 100℃ 3시간 경화, (150)은 150℃ 3시간 경화한 것을 나타낸다. ZB-1시편에서 기관이 Fe(강판)일 경우 상온 경화보다 100℃ 또는 150℃로 경화온도가 높고 경화시간이 21일로 증가할수록 높은 경도를 나타내었다.

[0064] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 시편, 즉, 표 3에 따른 ZB-1부터 ZB-5의 경화 온도 변화 및 시간에 따른 Leeb 경도를 나타낸다. 도 4의 (a)는 상온 Al기관의 HB경도, (b)는 상온 Fe기관 Hv경도 (c)는 100℃기관 HB경도, (d)는 100℃기관 Hv경도, (e)는 150℃기관 HB경도, (f)는 150℃기관 Hv경도 측정값을 나타낸 것이다.

표 3

[0065]

		7D	14D	21D
AZS-1	Al(HB)		124.6	144.8
	Fe(Hv)		116.4	115.2
AZS-1(F)	Al(HB)	82.8	98.4	100.8
	Fe(Hv)	97.6	98.6	105.6
ZB	Al(HB)		128.2	133.4
	Fe(Hv)		111.4	151.8
ZB(F)	Al(HB)	85	83	88.6
	Fe(Hv)	128	125.8	125.2
ZB-1(R.T)	Al(HB)	123	125.8	129.2
	Fe(Hv)	130.4	157.6	162.6
ZB-1(100)	Al(HB)	119.2	123.8	124.6
	Fe(Hv)	148.2	159.8	163.8
ZB-1(150)	Al(HB)	119.8	120.2	123
	Fe(Hv)	150.6	159.6	159.6
ZB-2(R.T)	Al(HB)	110.2	112.2	123.6
	Fe(Hv)	107.6	118	136.8
ZB-2(100)	Al(HB)	116.2	112	110.6
	Fe(Hv)	131.2	139.2	161.8

ZB-2(150)	Al(HB)	116.2	117.6	115.6
	Fe(Hv)	126.6	128.2	159
ZB-3(R.T)	Al(HB)	128.2	128.8	127
	Fe(Hv)	80미만	104.8	119.4
ZB-3(100)	Al(HB)	99	122.2	128
	Fe(Hv)	167.8	162.4	168.4
ZB-3(150)	Al(HB)	120.6	125.2	128.8
	Fe(Hv)	142	152	160.4
ZB-4(R.T)	Al(HB)	114.2	115.2	115.8
	Fe(Hv)	84	105	115.2
ZB-4(100)	Al(HB)	121	125.6	128.2
	Fe(Hv)	143	148	157.4
ZB-4(150)	Al(HB)	117.8	122.4	124.4
	Fe(Hv)	143.4	154.8	161
ZB-5(R.T)	Al(HB)	79.2	80.8	88.8
	Fe(Hv)	119.2	143.2	147.6
ZB-5(100)	Al(HB)	112.2	120.6	119.6
	Fe(Hv)	141	145.8	144.8
ZB-5(150)	Al(HB)	116	119.6	120.6
	Fe(Hv)	148.6	147.4	150.2

[0066] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금(Al)과 철 합금 원판(Fe)의 조성변화에 따른 화염테스트 전/후를 관찰한 결과이다. 도 5에서 (a)는 기관인 알루미늄 합금(Al)과 철 합금 원판(Fe)의 화염 테스트 전/후 사진이다. Al의 경우는 600℃ 화염테스트 이후 녹아내리기 시작하며 기관 자체가 부서졌다. Fe의 경우에는 950℃ 화염테스트 이후에 크랙이 발생이 되었다. 반면 도 5의 (c)를 참조하면, 세라믹 코팅이 형성된 Al 및 Fe의 경우에는 녹거나 크랙이 형성되는 현상이 발생되지 않았다. 또한 코팅막의 박리도 발생되지 않았다.

[0067] 표 4에는 도 4의 시편과 동일한 시편에 대해서 cross cut 테스트 결과에 대해 정리되어 있다. 접착강도 시험은 코팅막에 테이프를 접착시킨 다음 떼어낼 시 테이프에 묻어나는 면적으로 %로 환산한 것이다. 표 4의 하단에는 접착강도의 평가기준이 되는 Classification의 기준이 나타나 있다. 기관과 도막의 접착력을 아래의 분류로서는 갈로 그은 표면에 테이프를 부착하여 떨어져나가는 제거 양을 0에서 5단계로 분류한 것으로 0은 0% 제거, 1은 5% 미만, 2는 5내지15%, 3은 15내지35%, 4는 35내지65%, 그리고 5는 65%이상을 나타내며 수치가 낮을수록 높은 부착력을 나타낸다. 테스트 결과 AZS-1(Al)이나 ZB(Al)시료는 3분류에 해당되며, ZB-3(Al)은 경화 온도에 관계없이 2단계 분류에 해당되어 우수한 부착 강도를 나타냄을 알 수 있다.

[0068] 표 4

		% of Area Removed	Classification
AZS-1	Al	17.5(±0.168)	3
	Fe	15.7(±0.415)	3
ZB	Al	19.8(±0.553)	3
	Fe	12.0(±0.090)	2
ZB-3(R.T)	Al	12.7(±0.753)	2
	Fe	11.8(±0.146)	2
ZB-3(100)	Al	5.4(±0.180)	2
	Fe	15.8(±0.154)	3
ZB-3(150)	Al	6.6(±0.154)	2
	Fe	16.9(±1.152)	3

[0069] (0: 0% 제거, 1: 5% 미만, 2: 5내지15%, 3: 15내지35%, 4: 35내지65%, 5: 65% 이상)

[0070] 표 4를 참조하면, 모든 시편에서 Classification 2내지3 이하의 우수한 접착강도를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0071] 도 6 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금(Al)과 철 합금 원판(Fe)의 같은 조성물

에 대한 Fe₃O₄ 함량 변화에 대하여 화염테스트 전/후를 관찰한 결과이다.

[0072] 도 6에서 액상 세라믹 충전제 기준으로 ZB-1는 Fe₃O₄ 함량이 0 중량%에 해당하며, 도 7에서 ZB-2는 Fe₃O₄ 함량이 10 중량%, 도 8에서 ZB-3는 Fe₃O₄ 함량 16.67 중량%, 도 9에서 ZB-4는 Fe₃O₄ 함량 23.33 중량%, 도 10에서 ZB-5는 Fe₃O₄ 함량 33.33 중량%에 해당되며, 각각 세라믹 필러 기준 함량으로 나타내었을 때 Fe₃O₄ 함량은 0, 30, 50, 70, 100 중량%에 해당된다. Fe₃O₄ 함량만 변화를 시켰으며 다른 물질의 함량은 동일하다. Fe₃O₄ 함량 조성 범위는 세라믹 필러 함량 기준에서 20 내지 60 중량%가 적합하며, 가장 바람직하게는 50 중량%가 적합하다. 이는 전체 액상 세라믹 충전제 중량%에서는 Fe₃O₄ 함량은 6.67 내지 20 중량%에 해당된다.

[0073] 표 5에서는 도 6 내지 도 10의 시편과 동일한 시편에 대해서 Fe₃O₄ 충전제 함량 변화에 따른 화염테스트 결과에 대해 정리되어 있다. ZB-1 이나 ZB-5에서는 철 강판(Fe)이 박리되거나 균열되는 현상이 나타났으며, 본 발명의 ZB-3는 알루미늄 합금(Al)이나 철 강판(Fe)에서는 우수한 고내열성을 나타냄을 알 수 있다.

표 5

Sample	시편명	Al(600℃)	Fe(950℃)
3	ZB-1(R.T)	0	X
3	ZB-1(100)	0	X
3	ZB-1(150)	0	X
4	ZB-2(R.T)	0	0
4	ZB-2(100)	0	0
4	ZB-2(150)	0	0
5	ZB-3(R.T)	0	0
5	ZB-3(100)	0	0
5	ZB-3(150)	0	0
6	ZB-4(R.T)	X	△
6	ZB-4(100)	X	△
6	ZB-4(150)	X	△
7	ZB-5(R.T)	0	X
7	ZB-5(100)	0	X
7	ZB-5(150)	X	X

[0075] 0 : 양호 △ : 대체로 양호

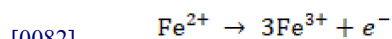
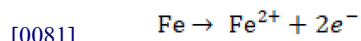
[0076] X: 용융, 산화, 균열, 파괴

[0077] 도 11(a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 합금(Al)과 철 합금 원판(Fe)에 대해 Fe₃O₄ 함량 변화에 따라 내열성 테스트를 수행한 이후의 표면을 관찰한 결과이고, 도 11(b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄 합금(Ti)에 대해 원판 및 Fe₃O₄를 첨가하였을 때 내열성 테스트 전/후를 관찰한 결과이다.

[0078] 도 11(a)를 참조하면, ZB-1, ZB-4 ZB-5에서는 철 강판(Fe) 및 알루미늄 합금(Al)이 박리되거나 균열되는 현상이 나타난 반면, ZB-2 및 ZB-3, 더 바람직하게는 본 발명의 ZB-3는 철 강판(Fe) 및 알루미늄 합금(Al)에서 우수한 고내열성을 나타냄을 알 수 있다. 마찬가지로 도 11(b)를 참조하면, 티타늄 합금(Ti)의 기판에서도, 본 발명의 ZB-3는 크랙이 발생하는 원판과 대비하여 우수한 고내열성을 나타냄을 확인할 수 있다.

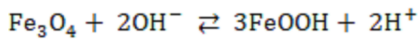
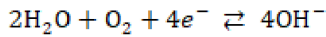
[0079] 도 12는 알루미늄 합금(Al)과 철 강판(Fe)에 무기 나노졸만 코팅된 모습이다.

[0080] 도 12에서는 철 강판(Fe)에서 무기 나노졸만 코팅시 부식이 발생하는 현상이 나타난다. 철 강판(Fe)는 일반적으로 아래 식과 같이 물(H₂O) 또는 산소 등 산화제와 반응하여 부식이 발생된다.



[0083] 상기의 부식 발생을 억제하고자 안료(Pigment)인 Fe₃O₄를 첨가하면 산화·환원 전위(Redox potential)에 의해

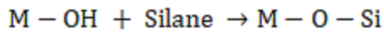
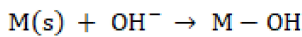
Fe²⁺/Fe³⁺ 비율을 조정하는 산화방지 반응이 일어난다. 물과 산소에 의해 가수분해된 OH⁻가 Fe₃O₄와 만나 FeOOH가 생성된다.



[0086] 상기 반응을 통하여 생성된 FeOOH와 실라놀(Silanol)과의 축합(Condensation) 반응을 통해서 부식을 방지할 수 있다.



[0088] 또한, 내열성 산화물들이 경화 과정에서 그래프팅(Grafting) 결합(M-O-Si)이 형성되어 기관과의 부착력을 향상시킬 수 있다. 상기 반응을 통하여 Fe₃O₄를 넣지 않은 강관에서 발생한 갈변 현상을 Fe₃O₄ 첨가에 의해서 막을 수 있었다.



[0091] 도 13(a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 산화 철(Fe₃O₄)을 세라믹 필러에 첨가하여 철 강관(Fe)의 부식이 방지되는 모습을 나타낸 것이고, 도 13(b)는 본 발명의 다른 실시예에 따라 발수 코팅을 진행하여 철 강관(Fe)의 부식이 방지되는 모습을 나타낸 것이다.

[0092] 도 13(a)를 참조하면, Fe₃O₄를 첨가하지 않은 무기 나노졸만 코팅된 철 강관(Fe)과 ZB-1는 전자현미경(I-CAMSCOPE) 600배율을 통해서 부식이 발생하는 현상을 확인한 반면, Fe₃O₄를 첨가한 다른 샘플인 ZB-2, ZB-3, ZB-4, ZB-5는 이러한 부식 현상이 훨씬 적게 나타남을 확인할 수 있다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 ZB-3 샘플에서는 부식 현상이 거의 없이 유독 매끄러운 표면을 유지하였으며, 도 13(b)를 참조해보아도, 후술할 본 발명의 다른 실시예에 따라 발수 코팅막이 추가 형성된 ZB-3 샘플에서 역시 부식 현상이 거의 관찰되지 않았다.

[0093] <실시예 2> 발수성 용액을 이용한 추가적인 발수 코팅막 형성

[0094] 본 발명의 다른 실시예에 따른 고내열성 코팅막의 제조방법은, 본 발명의 일 실시예에 따른 고내열성 코팅막의 제조방법의 경화처리 단계 이후에, 상술한 경화처리가 완료된 세라믹 코팅막 상에 발수성 용액을 이용해 발수 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0095] 상술한 발수성 용액은 hexadecyltrimethoxysilane(HDTMS), methyltriethoxysilane(MTES), phenyltriethoxysilane (PhTES), diethoxy(3-glycidyloxypropyl)methylsilane (GPTMS), tetraethylorthosilicate(TEOS), 및 octal triethoxysilane(OTES)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 실란 용액을 포함할 수 있다.

[0096] 발수성 용액은 상술한 실란 용액을 증류수 및 알코올에 분산시켜 제조할 수 있다. 보다 구체적으로, 발수성 용액의 조성은 TEOS(tetraethyl orthosilicate) 용액과 HDTMS(hexadecyl trimethoxysilane), GPTMS(3-glycidyloxypropyl methoxysilane)를 10 내지 30 중량%와 증류수 또는 알코올 중에서 선택된 희석제 70 내지 90중량%로 이루어질 수 있고, 예를 들어, TEOS(tetraethyl orthosilicate), HDTMS(hexadecyl trimethoxysilane)와 GPTMS(3-glycidyloxypropyl methoxysilane)를 알코올에 혼합한 후 상온(25℃에서 14시간 교반하여 분산시킴으로써 제조할 수 있다.

[0097] 이후, 상술한 발수성 용액을 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 코팅막 상에 도포한 후 건조시키는 경화처리를 통해 발수 코팅막을 형성하였다. 발수성 용액을 도포하는 방법으로는 브러쉬 코팅(Brush coating), 스핀 코팅(Spin coating), 스프레이 코팅(Spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 어느 하나 이상의 방법으로 수행될 수 있다. 상술한 발수 코팅막의 두께는, 예를 들어, 0.5 내지 3 μm일 수 있다.

[0098] 경화처리는 80℃내지 130℃의 온도범위에서 0.1시간 내지 3시간동안, 더 바람직하게는, 100℃ 내지 120℃의 온도범위에서 0.5시간 내지 2시간동안 건조하여 수행하였다.

[0099] 마지막으로 기관 표면에 남아있는 불순물을 제거함으로써, 본 발명의 다른 실시예에 따른 고내열성 코팅막이 체

조될 수 있다.

[0100] <실험예>

[0101] 표 6 에는 기관으로서 알루미늄 합금(Al), 철 강판(Fe) 또는 티타늄 합금(Ti)을 포함하는 본 발명의 다른 실시예에 따른 고내열성 코팅막에 대해 수행한 내산/내습/내염 테스트 결과가 정리되어 있다. 표 6에 기재된 각 ZB-3 샘플들은 본 발명의 일 실시예에 따른 ZB-3 샘플에 대해 본 발명의 다른 실시예에 따른 고내열성 코팅막의 제조방법에 따라 발수 코팅을 추가적으로 수행하여 제조된 것이다. 아울러 ZB-3(RT)는 상온경화, ZB-3(100)은 100℃ 3시간 경화, ZB-3(150)은 150℃ 3시간 경화한 것을 의미한다.

[0102] 본 발명의 다른 실시예에 따른 고내열성 코팅막의 내산화 테스트는 5% 황산(H₂SO₄)을 24시간 담지하여 진행하였다.

[0103] 본 발명의 다른 실시예에 따른 고내열성 코팅막의 고온/내습성 테스트는 85℃/85%RH 100시간 동안 항온항습기에서 진행하였다.

[0104] 본 발명의 다른 실시예에 따른 고내열성 코팅막의 염수 테스트는 5% NaCl을 100시간 동안 담지하여 진행하였다.

[0105] 표 6에 나타난 결과와 같이, 본 발명의 다른 실시예에 따른 고내열성 코팅막은 실험을 수행한 모든 온도조건에서 우수한 내산성/내습성/내염성을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

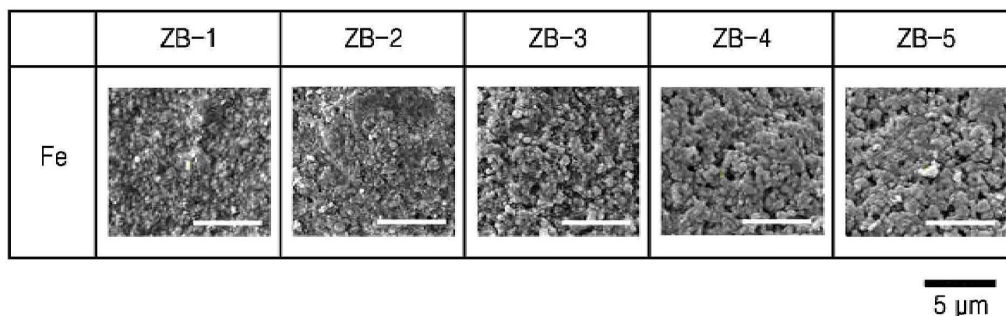
표 6

Sample		5%H ₂ SO ₄ (24hr)	5%NaCl (100hr)	85℃/85%RH (100hr)
ZB-3(R.T) Hydrophobic coating	Al	0	0	0
	Fe	0	0	0
	Ti	0	0	0
ZB-3(100) Hydrophobic coating	Al	0	0	0
	Fe	0	0	0
ZB-3(150) Hydrophobic coating	Al	0	0	0
	Fe	0	0	0

[0107] 0 : 양호

도면

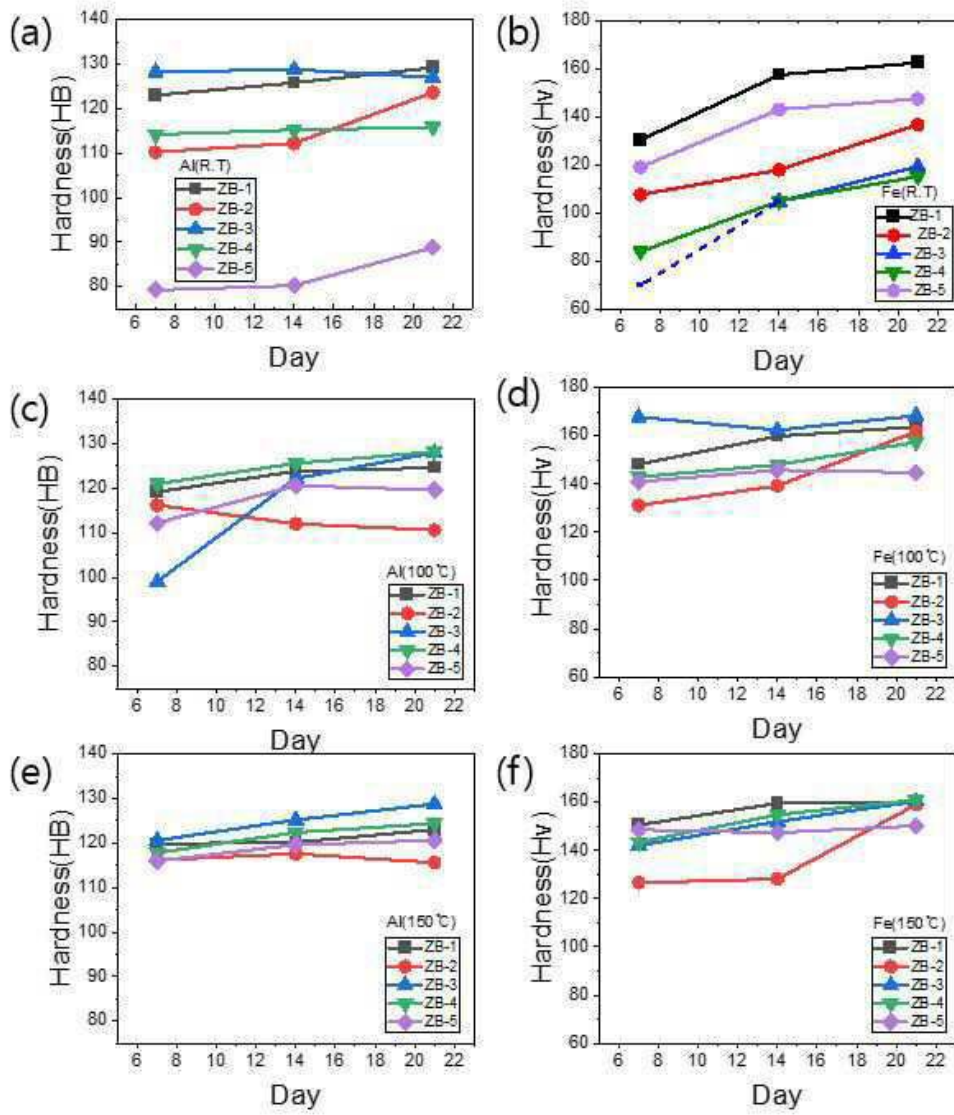
도면1















도면3

	AZS-1	AZS-1 (a)						
	AZS-1 (F)	(b)						
	ZB	(c)						
	ZB (F)	(d)						
	ZB-3 (R.T)	(e)						
	ZB-3 (100)	(f)						
	ZB-3 (150)	(g)						
	Al							
	Fe							













도면4















도면5

전	원판 (a)	AZS-1 (b)	ZB (c)
Al			
Fe			
후	원판 (a)	AZS-1 (b)	ZB (c)
Al			
Fe			













도면6

전	ZB-1(R.T)	ZB-1(100)	ZB-1(150)
Al			
Fe			
후	ZB-1(R.T)	ZB-1(100)	ZB-1(150)
Al			
Fe			








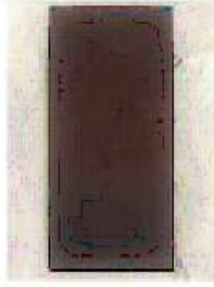




도면7

전	ZB-2(R.T)	ZB-2(100)	ZB-2(150)
Al			
Fe			
후	ZB-2(R.T)	ZB-2(100)	ZB-2(150)
Al			
Fe			













도면8

전	ZB-3(R.T)	ZB-3(100)	ZB-3(150)
Al			
Fe			
후	ZB-3(R.T)	ZB-3(100)	ZB-3(150)
Al			
Fe			

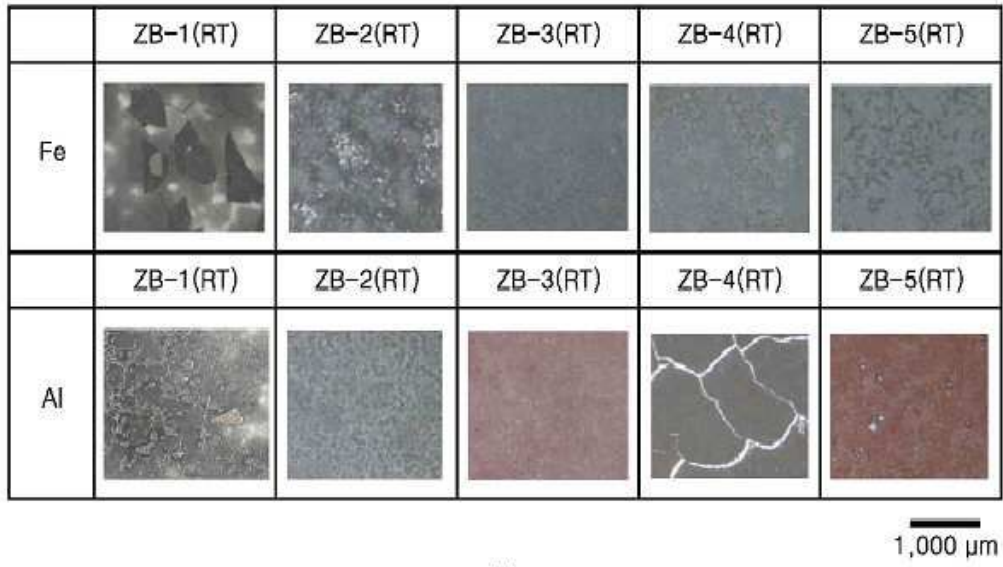
도면9

전	ZB-4(R.T)	ZB-4(100)	ZB-4(150)
Al			
Fe			
후	ZB-4(R.T)	ZB-4(100)	ZB-4(150)
Al			
Fe			

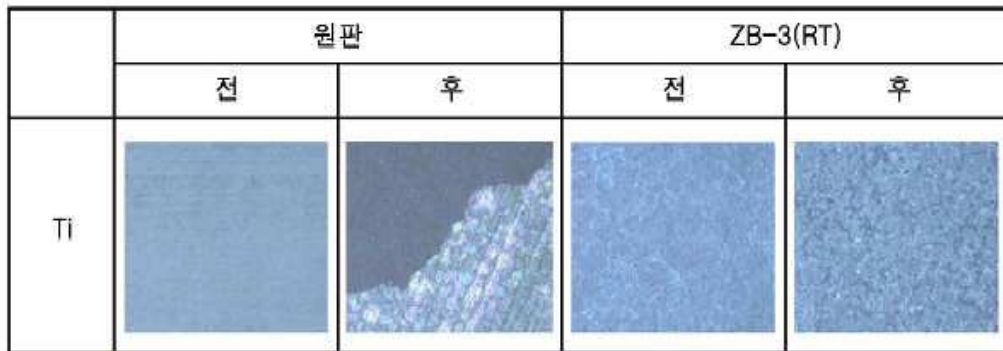
도면10

전	ZB-5(R.T)	ZB-5(100)	ZB-5(150)
Al			
Fe			
후	ZB-5(R.T)	ZB-5(100)	ZB-5(150)
Al			
Fe			

도면11







(a)










(b)


도면12

	Al	Fe
전		
후		

도면13

	원판	무기나노졸 코팅된 강판	ZB-1	ZB-2	ZB-3	ZB-4	ZB-5
Fe							

(a)

	ZB-3 Hydrophobic coating
Fe	

(b)