



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월06일
(11) 등록번호 10-2496794
(24) 등록일자 2023년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/18 (2006.01) C09D 1/00 (2020.01)
C09D 183/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 5/18 (2013.01)
C09D 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0163638
(22) 출원일자 2016년12월02일
심사청구일자 2020년10월21일
(65) 공개번호 10-2018-0063638
(43) 공개일자 2018년06월12일
(56) 선행기술조사문헌
JP2015175285 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
현대자동차 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
홍용표
경기도 용인시 수지구 성북1로163번길 11, 201동
701호(성북동, 버들치마을경남아너스빌2차아파트)
여인웅
경기도 수원시 장안구 금당로39번길 33, 101동
1201호 (조원동, 조원주공뉴타운아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

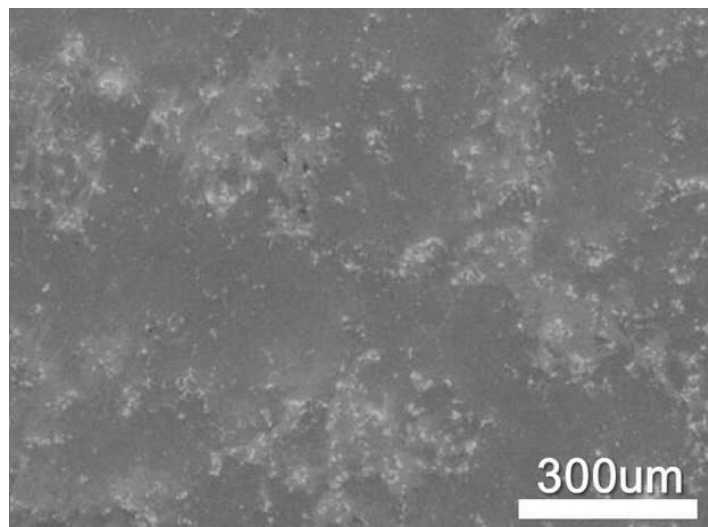
심사관 : 허순욱

(54) 발명의 명칭 다층 단열 코팅층 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 표면 거칠기가 낮아 보다 낮은 열전도도와 체적 열용량을 확보할 수 있고, 내연 기관에 적용되어 우수한 내구성을 갖는 다층 단열 코팅층 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 183/16 (2013.01)

(72) 발명자

김보경

경기도 용인시 수지구 신봉2로 26,118동 202호 (신봉동, LG신봉자이1차아파트)

백홍길

서울특별시 강남구 일원로 120,108동 1003호 (일원동, 샘터마을아파트)

노수정

서울특별시 강서구 강서로56나길 110, 105동 403호 (등촌동, 부영아파트)

오승정

경기도 수원시 장안구 서부로 2067, 207동 1602호 (율전동, 삼성아파트)

이승구

서울특별시 서초구 태봉로2길 60, 302동 904호 (우면동, 서초네이처힐3단지)

이승우

서울특별시 동작구 장승배기로11가길 11, 102동 1601호 (상도동, 상도파크자이)

박정연

경기도 용인시 수지구 용구대로 2718,103동 1603호 (죽전동)

(56) 선행기술조사문헌

JP3212400 B2*

KR1020040105570 A*

JP03212400 B2

KR1020150135961 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

세라믹계 바인더 및 다공성 세라믹 복합체를 포함하고, 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 1 μm 내지 10 μm 인 다공성 단열 코팅층; 및

상기 다공성 단열 코팅층의 적어도 일면에 형성되고, 세라믹계 바인더를 포함한 세라믹 코팅층을 포함하고,

상기 다공성 세라믹 복합체는 1 nm 내지 500 nm의 직경을 갖는 기공을 포함한 에어로겔, 세라믹 화합물 및 100 nm 내지 40,000 nm의 직경을 갖는 기공을 포함하고,

상기 다공성 세라믹 복합체는 세라믹계 바인더에 분산되고, 평균직경이 1 μm 내지 500 μm 이고,

상기 다공성 단열 코팅층은 ISO 18754에 의해 측정된 밀도가 0.5 g/ml 내지 2.0 g/ml인 다층 단열 코팅층.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 세라믹 코팅층의 두께가 20 μm 이하인, 다층 단열 코팅층.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 단열 코팅층의 두께에 대한 상기 세라믹 코팅층의 두께 비율이 0.1 이하인, 다층 단열 코팅층.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 세라믹 코팅층의 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 2 μm 이하인, 다층 단열 코팅층.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 단열 코팅층 표면 거칠기에 대한 상기 세라믹 코팅층의 표면 거칠기의 비율이 0.5 이하인, 다층 단열 코팅층.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 단열 코팅층의 기공률이 30 % 이상인, 다층 단열 코팅층.

청구항 7

제1항에 있어서,

ASTM E1461에 의해 측정된 열전도도가 0.9 W/mK 이하인, 다층 단열 코팅층.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 다공성 단열 코팅층의 두께가 10 μm 내지 2,000 μm 인, 다층 단열 코팅층.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다공성 단열 코팅층 또는 세라믹 코팅층에 포함된 세라믹계 바인더는 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 이트륨(Y) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는, 다층 단열 코팅층.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 세라믹 코팅층에 포함된 세라믹계 바인더는 실리콘(Si)의 산화물 또는 실리콘(Si)의 질화물을 포함하는, 다층 단열 코팅층.

청구항 12

1 nm 내지 500 nm의 직경을 갖는 기공을 포함한 에어로겔, 세라믹 화합물 및 100 nm 내지 40,000 nm의 직경을 갖는 기공을 포함하고, 평균 직경이 50 μm 내지 500 μm 인 다공성 세라믹 복합입자를 형성하는 단계;

상기 다공성 세라믹 복합입자 표면을 용융시켜 기재 상에 분사하여 다공성 단열 코팅층을 형성하는 단계;

상기 다공성 단열 코팅층 표면을 연마하는 단계; 및

상기 연마 단계 이후, 다공성 단열 코팅층 상에 세라믹 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 다공성 세라믹 복합입자 표면의 용융시, 상기 다공성 세라믹 복합입자의 표면으로부터 10 μm 이내의 깊이 까지 용융시키는 다층 단열 코팅층 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 다공성 단열 코팅층을 형성하는 단계에서, 다공성 단열 코팅층의 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 15 μm 내지 20 μm 인, 다층 단열 코팅층 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 연마 단계 이후, 다공성 단열 코팅층의 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 1 μm 내지 10 μm

인, 다층 단열 코팅층 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

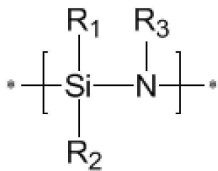
상기 세라믹 코팅층을 형성하는 단계는, 폴리실라잔 수지를 용융 및 코팅하는 단계를 포함하는, 다층 단열 코팅층 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 폴리실라잔 수지는 하기 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는, 다층 단열 코팅층 제조방법:

[화학식1]



상기 화학식1에서, R₁ 내지 R₃는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 직쇄의 알킬기, 또는 탄소수 4 내지 20의 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있다.

청구항 17

삭제

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 다공성 세라믹 복합입자 표면의 용융은, 비활성 가스에 300 A 내지 600 A의 전류를 가하여 형성되는 플라즈마에 의해 진행되는, 다층 단열 코팅층 제조방법.

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 다공성 세라믹 복합입자를 형성하는 단계는,

에어로겔 및 세라믹 화합물을 포함한 혼합물을 1000 rpm 내지 20000 rpm의 속도로 회전하는 기관에 분사하는 단계; 및

상기 분사단계의 결과물을 500 ℃ 내지 1500 ℃의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하는, 다층 단열 코팅층 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 혼합물에 포함된 세라믹 화합물 100 중량부 대비 에어로겔의 함량이 50 중량부 내지 500 중량부인, 다층

단열 코팅층 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다층 단열 코팅층 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 표면 거칠기가 낮아 보다 낮은 열전도도와 체적 열용량을 확보할 수 있고, 내연 기관에 적용되어 우수한 내구성을 갖는 다층 단열 코팅층 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 내연기관은 연료를 연소시켜서 생긴 연소가스 그 자체가 직접 피스톤 또는 터빈블레이드(깃) 등에 작용하여 연료가 가지고 있는 열에너지를 기계적인 일로 바꾸는 기관을 말한다. 실린더 내에서 연료와 공기와의 혼합기체에 점화하여 폭발시켜서 피스톤을 움직이는 왕복운동형 기관을 가리킬 때가 많으나, 가스터빈·제트기관·로켓 등도 내연기관이다.

[0003] 내연기관을 사용하는 연료에 의해 가스기관, 가솔린기관, 석유기관, 디젤기관 등으로 분류된다. 석유·가스·가솔린 기관은 점화플러그(점화전)에 의해 전기불꽃으로 점화되고, 디젤기관은 연료를 고온 및 고압의 공기 속에 분사하여 자연발화시킨다. 피스톤의 행정·동작에 따라 4행정, 2행정 사이클 방식이 있다.

[0004] 통상적으로 자동차의 내연 기관은 15% 내지 35% 내외의 열효율을 갖는 것으로 알려져 있는데, 이러한 내연 기관의 최대 효율에서도 내연 기관의 벽을 통하여 외부로 방출되는 열에너지와 배기 가스 등으로 인하여 전체 열에너지 중 약60% 이상이 소모되어 버린다.

[0005] 이와 같이 내연 기관의 벽을 통하여 외부로 방출되는 열에너지의 양을 줄이면 내연 기관의 효율을 높일 수 있기 때문에, 내연 기관의 외부에 단열 재료를 설치하거나 내연 기관의 재질이나 구조의 일부를 변경하거나 내연 기관의 냉각 시스템을 개발하는 방법들이 사용되었다.

[0006] 특히, 내연 기관 내에서 발생하는 열이 내연 기간의 벽을 타고 외부로 방출되는 것을 최소화하면 내연 기관의 효율 및 자동차의 연비를 향상시킬 수 있는데, 반복적인 고온 및 고압의 조건 가해지는 내연 기관 내부에서 장시간 유지될 수 있는 단열 재료나 단열 구조 등에 관한 연구는 미미한 실정이다.

[0007] 이에, 우수한 저열전도 특성 및 내열성을 가지며, 내연 기관에 적용되어 장시간 유지될 수 있는 새로운 단열재의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 표면 거칠기가 낮아 보다 낮은 열전도도와 체적 열용량을 확보할 수 있고, 내연 기관에 적용되어 우수한 내구성을 갖는 다층 단열 코팅층을 제공하기 위한 것이다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 다층 단열 코팅층을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 명세서에서는, 세라믹계 바인더 및 다공성 세라믹 복합체를 포함하고, 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 1 μm 내지 10 μm인 다공성 단열 코팅층; 및 상기 다공성 단열 코팅층의 적어도 일면에 형성되고, 세라믹계 바인더를 포함한 세라믹 코팅층을 포함하고, 상기 다공성 세라믹 복합체는 1 nm 내지 500 nm의 직경을 갖는 기공을 포함한 에어로겔, 세라믹 화합물 및 100 nm 내지 40,000 nm의 직경을 갖는 기공을 포함하고, 상기 다공성 세라믹 복합체는 세라믹계 바인더에 분산되고, 평균직경이 1 μm 내지 500 μm인 다층 단열 코팅층이 제공된다.

[0011] 본 명세서에서는 또한, 1 nm 내지 500 nm의 직경을 갖는 기공을 포함한 에어로겔, 세라믹 화합물 및 100 nm 내지 40,000 nm의 직경을 갖는 기공을 포함하고, 평균 직경이 50 μm 내지 500 μm인 다공성 세라믹 복합입자를 형성하는 단계; 상기 다공성 세라믹 복합입자 표면을 용융시켜 기재 상에 분사하여 다공성 단열 코팅층을 형성하

는 단계; 상기 다공성 단일 코팅층 표면을 연마하는 단계; 및 상기 연마 단계 이후, 다공성 단일 코팅층 상에 세라믹 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는, 다층 단일 코팅층 제조방법이 제공된다.

- [0012] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 다공성 단일 코팅층 및 그 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0014] 발명의 일 구현예에 따르면, 세라믹계 바인더 및 다공성 세라믹 복합체를 포함하고, 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 1 μm 내지 10 μm 인 다공성 단일 코팅층; 및 상기 다공성 단일 코팅층의 적어도 일면에 형성되고, 세라믹계 바인더를 포함한 세라믹 코팅층을 포함하고, 상기 다공성 세라믹 복합체는 1 nm 내지 500 nm의 직경을 갖는 기공을 포함한 에어로겔, 세라믹 화합물 및 100 nm 내지 40,000 nm의 직경을 갖는 기공을 포함하고, 상기 다공성 세라믹 복합체는 세라믹계 바인더에 분산되고, 평균직경이 1 μm 내지 500 μm 인 다층 단일 코팅층이 제공될 수 있다.
- [0015] 본 발명자들은 상술한 특정의 다층 단일 코팅층을 이용하면, 다공성 단일 코팅층 내부에 에어로겔, 세라믹 화합물 및 100 nm 내지 40,000 nm의 직경을 갖는 기공을 포함하고, 평균직경이 1 μm 내지 500 μm 인 다공성 세라믹 복합체가 분산됨에 따라, 최종 제조되는 코팅층 내에서 에어로겔의 기공 구조가 유지되어 우수한 단열성을 구현할 수 있으며, 상기 다공성 단일 코팅층 적어도 일면상에 세라믹 코팅층을 형성함에 따라 표면 거칠기가 낮아져 외부 표면적 감소에 따라 표면 단열 특성을 극대화할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.
- [0016] 특히, 상기 다공성 단일 코팅층은 연마 등의 공정을 통해 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 1 μm 내지 10 μm 로 낮아짐에 따라, 세라믹 코팅층의 두께를 낮출 수 있어, 낮은 열전도도 및 열용량의 우수한 단열 성능 및 비용 절감 효과를 구현할 수 있으며, 동시에 최종 제조되는 다층 단일 코팅층의 표면 거칠기 또한 낮추는 효과를 달성할 수 있다.
- [0017] 종래 에어로겔과 세라믹 화합물의 단순 혼합물을 코팅하는 방법의 경우, 코팅과정 진행시 혼합물내에서 에어로겔이 쉽게 노출될 수 있고, 1000K에 이르는 높은 공정온도로 인해 노출된 에어로겔이 용융됨에 따라, 에어로겔의 기공구조가 유지되기 어려워 열전도도와 체적열용량이 상승하는 문제가 있었다.
- [0018] 그러나, 특정의 다공성 세라믹 복합체를 세라믹계 바인더에 분산시킴에 따라, 세라믹계 바인더에 의해 우수한 코팅성을 확보함과 동시에, 다공성 세라믹 복합체 내부의 에어로겔 기공이 유지되어 낮은 열전도도 및 체적열용량을 갖는 다공성 단일 코팅층을 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [0019] 상기 일 구현예의 다층 단일 코팅층은 반복적인 고온 및 고압의 조건 가해지는 내연 기관 내부에서 장시간 유지될 수 있는 단열 재료나 단열 구조 등을 제공할 수 있으며, 내연 기관의 내부면 또는 내연 기관의 부품의 코팅에 사용될 수 있다.
- [0020] 구체적으로, 상기 다층 단일 코팅층은 세라믹계 바인더 및 다공성 세라믹 복합체를 포함한 다공성 단일 코팅층을 포함할 수 있다. 상기 다공성 단일 코팅층은 세라믹계 바인더를 포함할 수 있다. 상기 세라믹계 바인더는 다공성 단일 코팅층에 함유된 코팅물질로서, 기체의 적어도 일면에 점착, 접촉 또는 결합할 수 있다.
- [0021] 내부에 분산된 다공성 세라믹 복합체를 기재상에 코팅시키는 역할을 할 수 있다.
- [0022] 상기 세라믹계 바인더는 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 이트륨(Y) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다. 상기 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 이트륨(Y) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속은 산화물, 탄화물, 질화물 또는 이들의 복합체 형태로 존재할 수 있다. 상기 세라믹계 바인더는 화합물, 혼합물, 중합체, 공중합체, 올리고머, 고분자, 수지 등의 다양한 형태로 존재할 수 있고, 물리적인 상태도 고상, 액상 등으로 다양하게 존재할 수 있다.
- [0023] 예를 들어, 상기 세라믹계 바인더는 이트륨의 산화물(이트리아), 지르코늄의 산화물(지르코니아), 실리콘의 산화물(실리카), 실리콘의 질화물(실라잔) 또는 이들의 2종 이상의 혼합물, 실리콘 수지, 유기 또는 무기 폴리실라잔 수지 등을 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 세라믹계 바인더 내에서 상술한 금속의 산화물, 탄화물, 질화물 또는 이들의 복합체는 각각 독립적으로 분산되거나, 물리적 또는 화학적 결합을 형성할 수 있다.
- [0025] 보다 구체적으로, 상기 다공성 단일 코팅층에 함유된 세라믹계 바인더는 후술하는 다공성 단일 코팅층 제조방법

에서 다공성 세라믹 복합입자의 용융으로 형성된 세라믹 용융물 또는 이의 고화물로서, 예를 들어, 이트륨의 산화물(이트리아), 지르코늄의 산화물(지르코니아), 실리콘의 산화물(실리카) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0026] 또한, 상기 다공성 단일 코팅층은 상기 세라믹계 바인더에 분산되고, 1 nm 내지 500 nm의 직경을 갖는 기공을 포함한 에어로겔, 세라믹 화합물 및 100 nm 내지 40,000 nm의 직경을 갖는 기공을 포함하고, 평균직경이 1 μm 내지 500 μm인 다공성 세라믹 복합체를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 다공성 세라믹 복합체는 후술하는 다공성 단일 코팅층 제조방법에서 다공성 세라믹 복합입자의 부분적인 용융시 용융되지 않은 나머지 부분을 의미할 수 있다.
- [0027] 특히, 상술한 특성의 다공성 세라믹 복합체를 이용하면, 복합체 내에서 에어로겔과 세라믹 화합물간의 견고한 결합이 형성됨에 따라, 고온의 코팅 공정등에 적용시에도 복합체 내부의 성분이 안정적인 형태 및 구조를 유지할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.
- [0028] 특히, 상기 다공성 세라믹 복합체 내부에는 에어로겔에 포함된 미세 기공 및 별도의 추가적인 기공의 2종의 기공이 복합 형성되면서, 그 구조를 그대로 유지함에 따라, 다공성 세라믹 복합체를 단열재 등으로 적용시 높은 단열효과를 구현할 수 있으며, 밀도를 낮출 수 있어 경량화에도 유리한 장점이 있다.
- [0029] 그리고, 상기 다공성 세라믹 복합체는 일정 수준의 평균 입경을 가짐에 따라, 코팅 공정에 적용시, 상기 복합체 전체가 용융되지 않고, 복합체 표면 일부만을 용융시키고, 내부의 기공 및 에어로겔 구조를 유지시킬 수 있다.
- [0030] 반면, 종래 에어로겔과 세라믹 화합물의 단순 혼합 분말의 경우에는, 에어로겔과 세라믹 화합물간의 결합이 형성되기 어려워 내구성이 우수한 복합체 제조가 어려울 뿐만 아니라, 분말의 평균 입경이 지나치게 낮아 이후의 코팅공정 진행시 에어로겔이 쉽게 노출될 수 있고, 10000K에 이르는 높은 공정온도로 인해 상기 노출된 에어로겔이 용융됨에 따라, 에어로겔의 기공구조가 유지되기 어려워 열전도도와 체적열용량이 상승하는 문제가 있었다.
- [0031] 따라서, 세라믹 화합물 내부에 에어로겔이 결합을 통해 높은 내구성을 갖는 입자를 형성하고, 입자의 평균 직경을 일정 수준으로 유지함에 따라, 이후의 코팅공정 등에서 입자 내부에 위치하는 에어로겔의 용융을 방지하여, 낮은 열전도도 및 체적열용량을 갖는 다공성 단일 코팅층을 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [0032] 구체적으로, 상기 다공성 세라믹 복합체는 에어로겔, 세라믹 화합물 및 100 nm 내지 40,000 nm의 직경을 갖는 기공을 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 에어로겔은 머리카락의 1만 분의 1 굵기 정도의 미세사가 얽혀 이루어지는 구조를 가지며 90%이상의 기공율을 갖는 것을 특징으로 하며 주된 재질은 규소 산화물, 탄소 또는 유기 고분자이다. 특히, 에어로겔은 상술한 구조적인 특징으로 인하여 높은 투광성 및 극저의 열전도도를 갖는 극저밀도 재료이다.
- [0034] 상기 에어로겔로는 이전에 알려진 통상적인 에어로겔을 사용할 수 있으며, 구체적으로 규소 산화물, 탄소, 고분자, 금속 산화물 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 포함하는 성분의 에어로겔을 사용할 수 있다. 상기 고분자의 예가 크게 한정되는 것은 아니나 예를 들어, 폴리비닐알콜, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리스틸렌 설포산 소듐염, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌, 폴리테트라 플루오로에틸렌, 폴리스틸렌 또는 폴리비닐클로라이드 등을 들 수 있다.
- [0035] 상기 에어로겔은 1 nm 내지 500 nm, 또는 5 nm 내지 300 nm, 또는 10 nm 내지 100 nm의 직경을 갖는 기공을 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 에어로겔은 100cm³/g 내지 1,000 cm³/g, 또는 300cm³/g 내지 900 cm³/g의 비표면적을 가질 수 있다.
- [0036] 상기 에어로겔은 직경이 1μm 내지 5μm인 에어로겔 분말을 사용할 수 있다. 상기 에어로겔 분말을 제조하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 고상의 에어로겔을 분쇄하는 방법을 들 수 있고, 상기 분쇄 방법의 예로는 볼 밀 등의 공지된 다양한 분쇄방법을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0037] 상기 세라믹 화합물은 적어도 1이상, 또는 2이상의 금속의 산화물, 탄화물, 질화물 또는 이들의 복합체를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 금속 산화물은 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 이트륨(Y) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 또는 2종 이상의 금속원소가 각각 산소와 결합한 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 금속 산화물의 예를 들면, 산화지르코늄 및 산화이트륨을 포함한 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)를 들 수 있다.

- [0038] 상기 세라믹 화합물은 직경이 1 μ m 내지 5 μ m인 세라믹 분말을 사용할 수 있다. 상기 세라믹 분말을 제조하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 고상의 세라믹 화합물을 분쇄하는 방법을 들 수 있고, 상기 분쇄 방법의 예로는 볼 밀 등의 공지된 다양한 분쇄방법을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 다공성 세라믹 복합체에 포함된 상기 에어로겔과 세라믹 화합물 간에 결합이 형성될 수 있다. 상기 에어로겔과 세라믹 화합물간의 결합에 의해, 고온의 코팅 공정등에 적용시에도 복합체 내부의 성분이 안정적인 형태 및 구조를 유지할 수 있다.
- [0040] 상기 결합의 예로는 상기 에어로겔과 세라믹 화합물의 물리적 결합을 들 수 있다. 상기 에어로겔과 세라믹 화합물간의 결합을 형성하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 상기 에어로겔과 세라믹 화합물을 혼합한 후, 녹는점 근방의 온도로 가열하여 용융시킨 후 응고시키는 소결(sintering) 방법을 들 수 있다.
- [0041] 상기 다공성 세라믹 복합체의 평균 직경이 1 μ m 내지 500 μ m, 또는 5 μ m 내지 200 μ m일 수 있다. 상기 다공성 세라믹 복합체의 평균 직경이 1 μ m 미만으로 지나치게 감소하게 되면, 상기 다공성 세라믹 복합체 내부의 에어로겔 함량이 감소함에 따라, 최종적으로 제조되는 코팅층 내부의 기공률이 감소하고, 열전도성 및 체적열용량이 증가할 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 다공성 세라믹 복합체의 평균 직경이 500 μ m 초과로 지나치게 증가하게 되면, 상기 다공성 세라믹 복합체에 대한 코팅공정에서, 기재에 대해 충분한 밀착성을 구현하기 어려울 수 있다.
- [0043] 상기 다공성 세라믹 복합체의 구체적인 형태의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 구형 또는 대략 구형 또는 다각형일 수 있다.
- [0044] 상기 다공성 세라믹 복합체의 기공률이 30 % 이상, 또는 40 % 이상, 또는 50% 이상, 또는 65% 이상일 수 있다. 상기 다공성 세라믹 복합체의 기공률은 상기 다공성 세라믹 복합체에 함유된 모든 기공(예를 들어, 에어로겔 내부의 기공 및 코팅층 내부의 기공)의 비율을 의미하며, 구체적인 예를 들면, 상기 다공성 세라믹 복합체의 일단면에 대하여, 전체 단면적에 대한, 기공이 차지하는 면적의 퍼센트비율을 의미할 수 있다.
- [0045] 상기 다공성 세라믹 복합체의 기공률이 30% 미만으로 지나치게 감소하게 되면, 최종 제조되는 단열 코팅층 내에서 에어로겔에 의한 단열특성을 구현하기가 어려울 수 있다.
- [0046] 상기 다공성 단열 코팅층의 ASTM E1461에 의해 측정된 열전도도가 2.0 W/mK 이하, 또는 1.5 W/mK 이하, 또는 0.1 W/mK 내지 2.0 W/mK, 또는 0.1 W/mK 내지 1.5 W/mK, 또는 1.1 W/mK 내지 1.5 W/mK 일 수 있다. 상기 열전도도는 물질이 전도에 의해 열을 전달할 수 있는 능력을 나타내는 정도를 의미하며, 일반적으로 열전도도가 낮을수록 열 운동 에너지의 전달이 느려 단열성이 우수하다.
- [0047] 상기 다공성 단열 코팅층의 열전도도가 2.0 W/mK 초과이면, 열 운동 에너지의 전달이 지나치게 빨라 상기 다공성 단열 코팅층 외부로 방출되는 열에너지의 양이 많아져 단열성이 감소하고, 이에 따라 에너지 효율이 감소할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 다공성 단열 코팅층의 ASTM E1269 에 의해 측정된 체적열용량이 1500 KJ/m³K 이하, 또는 1400 KJ/m³K 이하일 수 있다. 상기 체적열용량은 단위 부피의 물질을 1도 높이는 데 필요한 열량을 의미하고, 구체적으로 하기 수학적 식 1를 통해 구할 수 있다.
- [0049] [수학적식1]
- [0050] 체적 열용량(KJ/m³K) = 비열(KJ/g · K) x 밀도(g/m³)
- [0051] 따라서, 상기 다공성 단열 코팅층의 체적열용량이 1,500 KJ/m³K 초과로 지나치게 증가하면, 상기 다공성 단열 코팅층의 밀도가 커지게 되고, 열전도도도 증가하여 목표하는 단열성을 획득하기 어려울 수 있다.
- [0052] 상기 다공성 단열 코팅층은 ISO 18754에 의해 측정된 밀도가 0.5 g/ml 내지 2.0 g/ml, 또는 0.5 g/ml 내지 1.7 g/ml일 수 있다. 상기 다공성 단열 코팅층의 밀도가 0.5g/ml 미만이면, 상기 다공성 단열 코팅층 내에 기공이 지나치게 발생하여, 상기 다공성 단열 코팅층의 내후성 등 기계적인 강도가 낮아질 수 있다. 또한, 상기 다공성 단열 코팅층의 밀도가 2.0g/ml 초과이면, 상기 다공성 단열 코팅층 내에 기공이 충분히 발생하지 못하여 열전도도 및 체적열용량을 적정 수준까지 낮추지 못해, 단열효과가 감소할 수 있다.
- [0053] 상기 다공성 단열 코팅층은 ASTM C 633-79에 의해 측정된 금속에 대한 접촉강도가 40 MPa이하일 수 있다. 상기

접착강도를 측정하는 방법의 예를 들면, 일정한 크기의 금속 시험편에 증착된 상기 단열코팅층에 고강도 접착제를 도포한 후 반대편에 동일한 크기의 금속 시험편을 부착한 후 인장시험기를 이용하여 코팅층의 접착강도를 측정하는 방법을 들 수 있다.

- [0054] 상기 다공성 단열 코팅층의 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 1 μm 내지 10 μm , 또는 1 μm 내지 5 μm 일 수 있다. 상기 표면 거칠기는 가공된 금속 표면에 생기는 주기가 짧고, 진폭이 비교적 작은 불규칙한 요철의 크기를 의미하며, 상기 표면 거칠기가 작을수록 표면 품질이 우수하다.
- [0055] 상기 표면 거칠기를 측정하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, Veeco사 3차원 표면거칠기계 Wyko NT9100을 사용하여 상기 다공성 단열 코팅층의 중심선 평균표면거칠기(Ra)를 측정하였다.
- [0056] 상기 다공성 단열 코팅층은 상술한 다공성 세라믹 복합체를 포함함에도 불구하고, 후술하는 연마단계를 거침에 따라, 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 10 μm 이하, 또는 5 μm 이하로 낮게 나타나, 표면적 감소로 인해 저열전도도 및 저열용량 등의 단열특성이 향상될 수 있다. 또한, 상기 다공성 단열 코팅층의 표면거칠기가 감소함에 따라, 상기 다공성 단열 코팅층 상에 형성되는 세라믹 코팅층의 두께를 줄일 수 있어, 세라믹 코팅층 두께 증가에 따른 단열성능 저하 및 원가 상승을 방지할 수 있다.
- [0057] 상기 다공성 단열 코팅층의 두께는 10 μm 내지 2,000 μm , 또는 20 μm 내지 500 μm , 또는 30 μm 내지 300 μm , 또는 200 μm 내지 300 μm 일 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 다공성 단열 코팅층의 열전도도 및 체적열용량은 단위 부피에 대한 물성에 해당하므로, 상기 두께가 달라지게 되면 물성에 영향을 미칠 수 있다. 상기 다공성 단열 코팅층의 두께가 10 μm 미만이면, 상기 다공성 단열 코팅층의 밀도를 충분히 낮추지 못해 열전도도를 적정수준 이하로 낮추기 어려울 뿐 아니라, 내부 부식방지 및 표면보호 기능이 떨어지게 될 수 있다. 반면, 상기 다공성 단열 코팅층의 두께가 2,000 μm 초과이면, 상기 다공성 단열 코팅층에 균열이 발생할 우려가 있다.
- [0058] 또한, 상기 다층 단열 코팅층은 상기 다공성 단열 코팅층의 적어도 일면에 형성되고, 세라믹계 바인더를 포함한 세라믹 코팅층을 포함할 수 있다. 상기 다공성 단열 코팅층의 적어도 일면, 구체적으로는 다공성 단열 코팅층의 표면 상에 세라믹계 바인더를 포함한 세라믹 코팅층을 형성하여, 상기 일 구현예의 다층 단열 코팅층의 표면 거칠기를 보다 낮출 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 상기 세라믹 코팅층 또는 상기 다층 단열 코팅층의 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 2 μm 미만, 또는 0.1 μm 내지 2 μm 일 수 있다. 상기 표면 거칠기는 가공된 금속 표면에 생기는 주기가 짧고, 진폭이 비교적 작은 불규칙한 요철의 크기를 의미하며, 상기 표면 거칠기가 작을수록 표면 품질이 우수하다. 상기 표면 거칠기를 측정하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, Veeco사 3차원 표면거칠기계 Wyko NT9100을 사용하여 상기 세라믹 코팅층 또는 다공성 단열 코팅층의 중심선 평균표면거칠기(Ra)를 측정하였다.
- [0060] 상기 세라믹 코팅층 또는 상기 다층 단열 코팅층의 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 2 μm 이상일 경우, 표면적 증가로 인해 저열전도도 및 저열용량 특성이 저하될 수 있다. 또한, 엔진 내에서의 연료유동성이 감소하여 연비가 충분히 향상되기 어려울 수 있다.
- [0061] 상기 다공성 단열 코팅층 표면 거칠기에 대한 상기 세라믹 코팅층의 표면 거칠기의 비율이 0.5 이하, 또는 0.01 내지 0.5, 또는 0.2 내지 0.5, 또는 0.3 내지 0.5일 수 있다. 상기 다공성 단열 코팅층 표면 거칠기에 대한 상기 세라믹 코팅층의 표면 거칠기의 비율은 상기 세라믹 코팅층의 표면 거칠기 값을 상기 다공성 단열 코팅층 표면 거칠기 값으로 나눈 값을 의미하며, 상기 다공성 단열 코팅층 표면 거칠기 및 상기 세라믹 코팅층의 표면 거칠기는 각각 중심선 평균 거칠기(Ra)를 기준으로 측정할 수 있다.
- [0062] 보다 구체적으로, 상기 세라믹 코팅층이 형성되는 다공성 단열 코팅층의 적어도 일면은, 상기 다공성 단열 코팅층이 내연 기관의 내부면 또는 내연 기관의 부품 상에 형성된 경우, 다공성 단열 코팅층이 내연 기관의 내부면 또는 내연 기관의 부품이 접촉하는 일면과 마주보는 반대면을 의미할 수 있다.
- [0063] 상기 세라믹 코팅층은 세라믹계 바인더를 포함할 수 있다. 상기 세라믹계 바인더는 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 이트륨(Y) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다. 상기 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 이트륨(Y) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속은 산화물, 탄화물, 질화물 또는 이들의 복합체 형태로 존재할 수 있다.
- [0064] 상기 세라믹계 바인더는 화합물, 혼합물, 중합체, 공중합체, 올리고머, 고분자, 수지 등의 다양한 형태로 존재

할 수 있으며, 물리적인 상태도 고상, 액상 등으로 존재할 수 있다.

- [0065] 예를 들어, 상기 세라믹계 바인더는 이트륨의 산화물(이트리아), 지르코늄의 산화물(지르코니아), 실리콘의 산화물(실리카), 실리콘의 질화물(실라잔) 또는 이들의 2종 이상의 혼합물, 실리콘 수지, 유기 또는 무기의 폴리실라잔 수지 등을 포함할 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 세라믹 코팅층에 포함된 세라믹계 바인더와, 상기 다공성 단열 코팅층에 포함된 세라믹계 바인더가 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 세라믹계 바인더는 세라믹 코팅층에 함유된 코팅물질로서, 다공성 단열 코팅층의 적어도 일면에 접착, 접착 또는 결합할 수 있다.
- [0067] 보다 구체적으로, 상기 세라믹 코팅층에 함유된 세라믹계 바인더는 후술하는 다공성 단열 코팅층 제조방법에서 무기 폴리실라잔 수지의 용융으로 형성된 세라믹 용융물 또는 이의 고화물로서, 예를 들어, 실리콘의 산화물(실리카) 또는 실리콘의 질화물(실라잔)을 포함한 세라믹 수지의 용융물 또는 이의 고화물일 수 있다.
- [0068] 특히, 상기 일 구현예의 세라믹 코팅층은 세라믹계 바인더로 실리콘(Si)의 산화물 및 실리콘(Si)의 질화물을 포함한 세라믹 수지를 사용함에 따라, 세라믹 코팅층의 표면거칠기가 보다 낮아질 수 있으며, 표면적이 축소됨에 따라 열효율이 극대화될 수 있다. 상기 실리콘(Si)의 산화물의 경우, 열전도율이 세라믹 재료 가운데 낮은 편이며, 밀도가 낮아 체적 열용량을 효과적으로 낮추는 효과 또한 구현할 수 있다.
- [0069] 이때, 상기 세라믹 수지의 말단이 유기작용기 또는 수소로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 말단이 수소로 치환된 세라믹 수지를 사용할 수 있다. 이에 따라, 유기작용기를 말단으로 갖는 세라믹 수지에 비해, 세라믹 수지 내에 실리콘(Si)의 산화물 및 실리콘(Si)의 질화물의 순도가 높아져, 세라믹 코팅층의 내구성이 강화될 수 있다.
- [0070] 상기 세라믹 코팅층의 두께가 20 μm 이하, 또는 0.1 μm 내지 20 μm , 또는 5 μm 내지 10 μm 일 수 있다. 상기 세라믹 코팅층의 두께가 20 μm 초과로 지나치게 증가할 경우, 상기 세라믹 코팅층에 함유되는 실리콘 산화물의 열 특성으로 인해 상기 다층 단열 코팅층의 열용량 및 열전도도가 상승하게 되어, 단열특성이 감소하며, 코팅층의 내구성이 감소할 수 있다. 상기 세라믹 코팅층의 두께가 지나치게 감소할 경우에는, 상기 세라믹 코팅층의 표면 거칠기가 충분히 감소하지 못하고, 하부의 다공성 단열 코팅층에 대한 보호층으로서의 충분한 역할을 구현하기 어렵다.
- [0071] 구체적으로, 상기 다공성 단열 코팅층의 두께에 대한 상기 세라믹 코팅층의 두께 비율이 0.1 이하, 또는 0.0001 내지 0.1일 수 있다. 상기 다공성 단열 코팅층의 두께에 대한 상기 세라믹 코팅층의 두께 비율이란, 상기 세라믹 코팅층의 두께를 다공성 단열 코팅층의 두께로 나눈 값을 의미하며, 상기 세라믹 코팅층과 다공성 단열 코팅층 각각의 두께는 평균적인 두께 값을 의미한다.
- [0072] 상기 다공성 단열 코팅층의 두께에 대한 상기 세라믹 코팅층의 두께 비율이 0.1 초과로 증가하게 되면, 상기 다층 단열 코팅층의 열용량 및 열전도도가 상승하게 되어, 단열특성이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0073] 또한, 상기 세라믹 코팅층의 두께 비율이 0.0001 미만으로 감소하게 되면, 상기 세라믹 코팅층에 의한 표면 거칠기 감소 효과가 충분히 구현되기 어렵다.
- [0074] 상기 다층 단열 코팅층의 ASTM E1461에 의해 측정된 열전도도가 0.9 W/mK 이하, 또는 0.1 W/mK 내지 0.9 W/mK 일 수 있다. 상기 열전도도는 물질이 전도에 의해 열을 전달할 수 있는 능력을 나타내는 정도를 의미하며, 일반적으로 열전도도가 낮을수록 열 운동 에너지의 전달이 느려 단열성이 우수하다.
- [0075] 상기 다층 단열 코팅층의 열전도도가 0.9 W/mK 초과이면, 열 운동 에너지의 전달이 지나치게 빨라 상기 다공성 단열 코팅층 외부로 방출되는 열에너지의 양이 많아져 단열성이 감소하고, 이에 따라 에너지 효율이 감소할 수 있다.
- [0076] 또한, 상기 다층 단열 코팅층의 ASTM E1269 에 의해 측정된 체적열용량이 1500 KJ/m³K 이하, 또는 1300 KJ/m³K 이하일 수 있다. 상기 체적열용량은 단위 부피의 물질을 1도 높이는데 필요한 열량을 의미하고, 구체적으로 하기 수학적 식 1를 통해 구할 수 있다.
- [0077] [수학적식1]
- [0078] 체적 열용량(KJ/m³K) = 비열(KJ/g · K) x 밀도(g/m³)

- [0079] 따라서, 상기 다층 단열 코팅층의 체적열용량이 $1500 \text{ KJ/m}^3\text{K}$ 초과로 지나치게 증가하면, 상기 다층 단열 코팅층의 밀도가 커지게 되고, 열전도도도 증가하여 목표하는 단열성을 획득하기 어려울 수 있다.
- [0080] 상기 다층 단열 코팅층은 ISO 18754에 의해 측정된 밀도가 0.5 g/ml 내지 2.0 g/ml , 또는 0.5 g/ml 내지 1.7 g/ml 일 수 있다. 상기 다층 단열 코팅층의 밀도가 0.5g/ml 미만이면, 상기 다층 단열 코팅층 내에 기공이 지나치게 발생하여, 상기 다층 단열 코팅층의 내후성 등 기계적인 강도가 낮아질 수 있다. 또한, 상기 다층 단열 코팅층의 밀도가 2.0g/ml 초과이면, 상기 다층 단열 코팅층 내에 기공이 충분히 발생하지 못하여 열전도도 및 체적열용량을 적정 수준까지 낮추지 못해, 단열효과가 감소할 수 있다.
- [0082] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 1 nm 내지 500 nm 의 직경을 갖는 기공을 포함한 에어로겔, 세라믹 화합물 및 100 nm 내지 $40,000 \text{ nm}$ 의 직경을 갖는 기공을 포함하고, 평균 직경이 $50 \mu\text{m}$ 내지 $500 \mu\text{m}$ 인 다공성 세라믹 복합입자를 형성하는 단계; 상기 다공성 세라믹 복합입자 표면을 용융시켜 기재 상에 분사하여 다공성 단열 코팅층을 형성하는 단계; 상기 다공성 단열 코팅층 표면을 연마하는 단계; 및 상기 연마 단계 이후, 다공성 단열 코팅층 상에 세라믹 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는, 다층 단열 코팅층 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0083] 상기 다른 구현예의 다공성 단열 코팅층 제조방법에 의해 상기 일 구현예의 다층 단열 코팅층을 얻을 수 있다.
- [0084] 구체적으로, 상기 다층 단열 코팅층 제조방법은 1 nm 내지 500 nm 의 직경을 갖는 기공을 포함한 에어로겔, 세라믹 화합물 및 100 nm 내지 $40,000 \text{ nm}$ 의 직경을 갖는 기공을 포함하고, 평균 직경이 $50 \mu\text{m}$ 내지 $500 \mu\text{m}$ 인 다공성 세라믹 복합입자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0085] 상기 특성의 다공성 세라믹 복합입자를 이용하면, 복합 입자 내에서 에어로겔과 세라믹 화합물간의 견고한 결합이 형성됨에 따라, 고온의 코팅 공정등에 적용시에도 복합입자 내부의 성분이 안정적인 형태 및 구조를 유지할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.
- [0086] 특히, 상기 다공성 세라믹 복합입자 내부에 포함된 에어로겔에 포함된 미세 기공 및 별도의 추가적인 기공의 2종의 기공이 복합 형성되면서, 그 구조를 그대로 유지함에 따라, 다공성 세라믹 복합입자를 단열재 등으로 적용시 높은 단열효과를 구현할 수 있으며, 밀도를 낮출 수 있어 경량화에도 유리한 장점이 있다.
- [0087] 그리고, 상기 다공성 세라믹 복합입자는 일정 수준의 평균 입경을 가짐에 따라, 코팅 공정에 적용시, 상기 복합입자 전체가 용융되지 않고, 복합입자 표면 일부만을 용융시키고, 내부의 기공 및 에어로겔 구조를 유지시킬 수 있다.
- [0088] 반면, 종래 에어로겔과 세라믹 화합물의 단순 혼합 분말의 경우에는, 에어로겔과 세라믹 화합물간의 결합이 형성되기 어려워 내구성이 우수한 복합입자 제조가 어려울 뿐만 아니라, 분말의 평균 입경이 지나치게 낮아 이후의 코팅공정 진행시 에어로겔이 쉽게 노출될 수 있고, 10000K 에 이르는 높은 공정온도로 인해 상기 노출된 에어로겔이 용융됨에 따라, 에어로겔의 기공구조가 유지되기 어려워 열전도도와 체적열용량이 상승하는 문제가 있었다.
- [0089] 따라서, 세라믹 화합물 내부에 에어로겔이 결합을 통해 높은 내구성을 갖는 입자를 형성하고, 입자의 평균 직경을 일정 수준으로 유지함에 따라, 이후의 코팅공정 등에서 입자 내부에 위치하는 에어로겔의 용융을 방지하여, 낮은 열전도도 및 체적열용량을 갖는 다공성 단열 코팅층을 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [0090] 구체적으로, 상기 다공성 세라믹 복합입자는 에어로겔, 세라믹 화합물 및 100 nm 내지 $40,000 \text{ nm}$ 의 직경을 갖는 기공을 포함할 수 있다.
- [0091] 상기 에어로겔은 머리카락의 1만 분의 1 굵기 정도의 미세사가 얽혀 이루어지는 구조를 가지며 90%이상의 기공율을 갖는 것을 특징으로 하며 주된 재질은 규소 산화물, 탄소 또는 유기 고분자이다. 특히, 에어로겔은 상술한 구조적인 특징으로 인하여 높은 투광성 및 극저의 열전도도를 갖는 극저밀도 재료이다.
- [0092] 상기 에어로겔로는 이전에 알려진 통상적인 에어로겔을 사용할 수 있으며, 구체적으로 규소 산화물, 탄소, 고분자, 금속 산화물 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 포함하는 성분의 에어로겔을 사용할 수 있다. 상기 고분자의 예가 크게 한정되는 것은 아니나 예를 들어, 폴리비닐알콜, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리스틸렌 설포산 소듐염, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌, 폴리테트라 플루오로에틸렌, 폴리스틸렌 또는 폴리비닐클로라이드 등을 들 수 있다.
- [0093] 상기 에어로겔은 1 nm 내지 500 nm , 또는 5 nm 내지 300 nm , 또는 10 nm 내지 100 nm 의 직경을 갖는 기공을 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 에어로겔은 $100\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $1,000 \text{ cm}^3/\text{g}$, 또는 $300\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $900 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 비표면적

을 가질 수 있다.

- [0094] 상기 에어로겔은 직경이 1 μm 내지 5 μm 인 에어로겔 분말을 사용할 수 있다. 상기 에어로겔 분말을 제조하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 고상의 에어로겔을 분쇄하는 방법을 들 수 있고, 상기 분쇄 방법의 예로는 볼 밀 등의 공지된 다양한 분쇄방법을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0095] 상기 세라믹 화합물은 적어도 1이상, 또는 2이상의 금속의 산화물, 탄화물, 질화물 또는 이들의 복합체를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 금속 산화물은 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 이트륨(Y) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 또는 2종 이상의 금속원소가 각각 산소와 결합한 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 금속 산화물의 예를 들면, 산화지르코늄 및 산화이트륨을 포함한 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)를 들 수 있다.
- [0096] 상기 세라믹 화합물은 직경이 1 μm 내지 5 μm 인 세라믹 분말을 사용할 수 있다. 상기 세라믹 분말을 제조하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 고상의 세라믹 화합물을 분쇄하는 방법을 들 수 있고, 상기 분쇄 방법의 예로는 볼 밀 등의 공지된 다양한 분쇄방법을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0097] 상기 다공성 세라믹 복합입자는 세라믹 화합물 100중량부 대비 에어로겔 50내지 500 중량부, 또는 80내지 400 중량부, 또는 100내지 300 중량부를 포함할 수 있다. 상기 에어로겔의 함량이 지나치게 낮으면, 최종 제조되는 다공성 단열 코팅층의 열전도도를 낮추기 어려울 수 있으며, 충분한 단열성을 확보하기 어려울 수 있다.
- [0098] 또한, 상기 에어로겔의 함량이 지나치게 증가하면, 최종 제조되는 다공성 단열 코팅층의 내부에 상기 에어로겔이 지나치게 많아져, 다공성 단열 코팅층의 표면으로 상기 에어로겔의 표면 일부가 드러나는 등 다공성 단열 코팅층의 표면에 요철이 발생함에 따라, 내연기관 내부벽에 대한 밀착특성이 감소할 수 있다.
- [0099] 상기 다공성 세라믹 복합입자에 포함된 상기 에어로겔과 세라믹 화합물 간에 결합이 형성될 수 있다. 상기 에어로겔과 세라믹 화합물간의 결합에 의해, 고온의 코팅 공정등에 적용시에도 복합입자 내부의 성분이 안정적인 형태 및 구조를 유지할 수 있다.
- [0100] 상기 결합의 예로는 상기 에어로겔과 세라믹 화합물의 물리적 결합을 들 수 있다. 상기 에어로겔과 세라믹 화합물간의 결합을 형성하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 상기 에어로겔과 세라믹 화합물을 혼합한 후, 녹는점 근방의 온도로 가열하여 용융시킨 후 응고시키는 소결(sintering) 방법을 들 수 있다.
- [0101] 상기 다공성 세라믹 복합입자의 평균 직경이 50 μm 내지 500 μm , 또는 50 μm 내지 200 μm 일 수 있다. 상기 다공성 세라믹 복합입자의 평균 직경이 50 μm 미만으로 지나치게 감소하게 되면, 상기 다공성 세라믹 복합입자에 대한 고온의 코팅공정에서 상기 다공성 세라믹 복합입자 내부에 포함된 에어로겔까지 용융이 진행됨에 따라, 최종적으로 제조되는 코팅층 내부의 기공률이 감소하고, 열전도성 및 체적용융량이 증가할 수 있다.
- [0102] 또한, 상기 다공성 세라믹 복합입자의 평균 직경이 500 μm 초과로 지나치게 증가하게 되면, 상기 다공성 세라믹 복합입자에 대한 고온의 코팅공정에서, 기체에 대해 충분한 밀착성을 구현하기 어려울 수 있다.
- [0103] 상기 다공성 세라믹 복합입자의 구체적인 형태의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 하기 도3에 나타난 바와 같이, 구형 또는 대략 구형의 외관을 가질 수 있다.
- [0104] 상기 다공성 세라믹 복합입자의 기공률이 30 % 이상, 또는 40 % 이상, 또는 50% 이상, 또는 65% 이상일 수 있다. 상기 다공성 세라믹 복합입자의 기공률은 상기 다공성 세라믹 복합입자에 함유된 모든 기공(예를 들어, 에어로겔 내부의 기공 및 코팅층 내부의 기공)의 비율을 의미하며, 구체적인 예를 들면, 상기 다공성 세라믹 복합입자의 일단면에 대하여, 전체 단면적에 대한, 기공이 차지하는 면적의 퍼센트비율을 의미할 수 있다.
- [0105] 상기 다공성 세라믹 복합입자에 포함된 에어로겔의 내부 기공구조가 코팅 과정에서 용융되는 등으로 손실되는 등으로, 상기 다공성 세라믹 복합입자의 기공률이 30% 미만으로 지나치게 감소하게 되면, 최종 제조되는 단열 코팅층 내에서 에어로겔에 의한 단열특성을 구현하기가 어려울 수 있다.
- [0106] 보다 구체적으로, 상기 다공성 세라믹 복합입자를 형성하는 단계는, 에어로겔 및 세라믹 화합물을 포함한 혼합물을 1000 rpm 내지 20000 rpm의 속도로 회전하는 기관에 분사하는 단계; 및 상기 분사단계의 결과물을 500 내지 1500 의 온도에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0107] 상기 혼합물은 에어로겔 및 세라믹 화합물을 포함할 수 있으며, 이에 대해서는 상술한 내용을 모두 포함한다.
- [0108] 또한, 상기 혼합물은 분산제 등의 첨가제 및 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제로 사용되는 분산제의 예가

크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 폴리비닐알코올(poly vinyl alcohol), 폴리비닐클로라이드(poly vinyl chloride), 폴리비닐피롤리돈(poly vinyl pyrrolidone), 폴리에틸렌글리콜(poly ethylene glycol), 젤라틴(gelatin), 스타치(starch), 소듐폴리아크릴레이트(sodium polyacrylate), 카복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose), 히드록시에틸셀룰로오스(hydroxyethylcellulose), 소듐도데실설페이트(sodium dodecyl sulfate), 테트라메틸렌 암모늄 브로마이드(tetramethylene ammonium bromide), 디옥틸소듐설푸시네이트(Aerosol-OT, dioctyl sodium sulfosuccinate), 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyltrimethyl ammonium bromide) 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

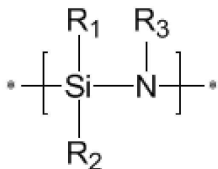
- [0109] 또한, 상기 용매의 구체적인 종류가 크게 한정되는 것은 아니며, 종래 알려진 다양한 종류 유기용매, 무기용매, 수계 용매를 제한없이 사용할 수 있다.
- [0110] 상기 혼합물은 용매에 고형분(예를 들어, 에어로겔, 세라믹 화합물 및 첨가제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상)을 넣고 혼합하여 제조할 수 있으며, 혼합 방법의 예는 크게 한정되지 않고, 불 밀 등의 공지된 다양한 혼합 방법을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0111] 상기 혼합물에 포함된 고형분의 함량이 40 부피% 내지 60 부피%일 수 있다. 즉, 상기 혼합물은 고형분이 일정 수준 이상 함유된 슬러리 형태를 가질 수 있다. 상기 혼합물에 포함된 고형분의 함량이 40 부피% 미만으로 지나치게 감소하면, 상기 혼합물의 혼합시 용액 내에서 기포가 발생함에 따라, 분말 건조시 혼합분말의 구상형태 조절 및 크기 조절이 어려울 수 있다. 또한, 상기 혼합물에 포함된 고형분의 함량이 60 부피% 초과로 지나치게 증가하면, 혼합물의 점도가 지나치게 상승함에 따라 분사공정에 따른 미세 액적 형성이 어려울 수 있다.
- [0112] 상기 혼합물은 1000 rpm 내지 20000 rpm, 또는 7000 rpm 내지 12000 rpm 속도로 회전하는 기관에 분사될 수 있다. 구체적으로는 상기 7000 rpm 내지 12000 rpm 속도로 회전하는 기관 상에 혼합물을 분사함에 따라, 상기 혼합물이 기관의 원심력에 의해 날려 기관의 주변에서 일정 수준의 직경을 갖는 액적이 형성될 수 있다.
- [0113] 상기 기관의 회전 속도가 지나치게 감소하게 되면, 생성되는 액적의 직경이 200 μ m 초과로 지나치게 증가함에 따라, 최종 제조되는 다공성 세라믹 복합입자의 직경 또한 증가하여, 상기 다공성 세라믹 복합입자에 대한 고온의 코팅공정에서, 기재에 대해 충분한 밀착성을 구현하기 어려울 수 있다.
- [0114] 반면, 상기 기관의 회전 속도가 지나치게 증가하게 되면, 생성되는 액적의 직경이 10 μ m 미만으로 지나치게 감소함에 따라, 최종 제조되는 다공성 세라믹 복합입자의 직경 또한 감소하여, 상기 다공성 세라믹 복합입자에 대한 고온의 코팅공정에서 상기 다공성 세라믹 복합입자 내부에 포함된 에어로겔까지 용융이 진행됨에 따라, 최종적으로 제조되는 코팅층 내부의 기공률이 감소하고, 열전도성 및 체적열용량이 증가할 수 있다.
- [0115] 상기 기관은 액적 형성 방법에서 주로 사용되는 다양한 회전관을 사용할 수 있으며, 구체적인 형태 및 크기가 제한되지 않는다. 상기 액적 형성 방법의 예로는, 분무건조법을 들 수 있고, 구체적으로 예를 들면, 고속으로 회전하는 원반의 중심에 액상의 혼합물을 공급하고, 원반의 원심력에 의해 날려 원반의 주변에서 액적을 형성할 수 있다. 상기 방법을 사용하면, 상대적으로 저온에서 진행되어 물질의 열변형 없이 분말화를 진행할 수 있으며, 공정이 빠르게 진행가능하여 경제성을 확보할 수 있다.
- [0116] 또한, 상기 분사단계 이전에, 에어로겔 및 세라믹 화합물의 혼합물을 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 에어로겔 및 세라믹 화합물은 각각 에어로겔 분말, 세라믹 분말 상태로 혼합될 수 있다.
- [0117] 상기 에어로겔 분말은 직경이 1 μ m 내지 5 μ m일 수 있다. 상기 에어로겔 분말을 제조하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 고상의 에어로겔을 분쇄하는 방법을 들 수 있고, 상기 분쇄 방법의 예로는 불 밀 등의 공지된 다양한 분쇄방법을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0118] 상기 세라믹 분말은 직경이 1 μ m 내지 5 μ m일 수 있다. 상기 세라믹 분말을 제조하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 고상의 세라믹 화합물을 분쇄하는 방법을 들 수 있고, 상기 분쇄 방법의 예로는 불 밀 등의 공지된 다양한 분쇄방법을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0119] 또한, 상기 분사단계의 결과물을 500 $^{\circ}$ C 내지 1500 $^{\circ}$ C, 또는 700 $^{\circ}$ C 내지 1100 $^{\circ}$ C의 온도에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 분사단계의 결과물에 포함된 세라믹 화합물만이 용융되면서 에어로겔과 혼합되면서 결합을 형성함에 따라, 최종 제조되는 다공성 세라믹 복합입자의 내구성이 향상될 수 있고, 다공성 세라믹 복합입자 내부의 에어로겔 기공을 유지할 수 있다.
- [0120] 상기 열처리 단계의 열처리 온도가 500 $^{\circ}$ C 미만으로 지나치게 감소하게 되면, 상기 세라믹 화합물이 충분히 용융되기 어려워 에어로겔과 세라믹 화합물의 결합력이 감소할 수 있고, 상기 열처리 단계의 열처리 온도가 1500

℃ 초과로 지나치게 증가하게 되면, 에어로겔이 지나치게 용융됨에 따라 최종 제조되는 다공성 세라믹 복합입자 내부의 기공률이 감소할 수 있다.

- [0121] 상기 열처리 단계는 1시간 내지 10시간, 또는 2 내지 5시간 동안 진행될 수 있다.
- [0122] 상기 열처리 단계 이전에, 상기 분사단계의 결과물을 100 ℃ 내지 300 ℃, 또는 150 ℃ 내지 200 ℃ 온도에서 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조단계를 통해, 분사단계의 결과물에 함유된 용매를 제거할 수 있다.
- [0123] 또한, 상기 열처리 단계 이후에는 300 ℃ 미만의 온도로 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 냉각단계를 통해, 고상의 분말 형태의 다공성 세라믹 복합입자를 얻을 수 있다.
- [0124] 한편, 상기 다층 단열 코팅층 제조방법은 상기 다공성 세라믹 복합입자 표면을 용융시켜 기재 상에 분사하여 다공성 단열 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 다공성 세라믹 복합입자 표면의 일부분을 용융시킬 뿐, 용융되지 않은 부분에는 에어로겔 기공 구조가 그대로 유지되기 때문에, 우수한 단열성을 구현할 수 있는 다공성 단열 코팅층을 제조할 수 있다.
- [0125] 구체적으로 상기 다공성 세라믹 복합입자 표면의 용융시, 상기 표면으로부터 10 μm 이내의 깊이까지 용융시킬 수 있다. 상기 표면으로부터 10 μm 이내의 깊이란, 상기 다공성 세라믹 복합입자의 최외각 표면으로부터 시작하여, 입자 중심을 향해 10 μm 만큼을 의미한다.
- [0126] 그럼에도 상술한 바와 같이, 상기 다공성 세라믹 복합입자는 평균 직경이 50 μm 내지 500 μm를 가질 수 있기 때문에, 상기 다공성 세라믹 복합입자 전체가 용융되지 않고, 표면 일부만 용융될 수 있다.
- [0127] 상기 다공성 세라믹 복합입자 표면의 용융은, 비활성 가스에 300 A 내지 600 A의 전류를 가하여 형성되는 플라즈마에 의해 진행될 수 있다. 상기 비활성 가스의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 아르곤, 헬륨 및 수소로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 가스를 포함할 수 있다.
- [0128] 상기 플라즈마는 비활성 가스에 300 A 내지 600 A, 또는 470 A 내지 500 A의 전류를 가하여 형성될 수 있다. 상기 전류의 세기가 300A 미만으로 감소하게 되면, 플라즈마가 형성되기 어려울 수 있고, 상기 전류의 세기가 600A 초과로 증가하게 되면, 과도한 에너지가 공급됨에 따라, 상기 입자의 내부 에어로겔까지 용융이 진행되어, 에어로겔에 의한 단열특징이 구현되기 어려울 수 있다.
- [0129] 상기 플라즈마에 의한 상기 다공성 세라믹 복합입자 표면의 용융은 1초 미만, 0.01초 내지 0.5초 동안 진행될 수 있다. 이와 같이 매우 짧은 시간동안 표면 용융을 진행함에 따라, 상기 다공성 세라믹 복합입자 전체가 용융되지 않고, 표면 일부만 용융될 수 있다. 상기 용융 시간이 지나치게 길어질 경우, 상기 다공성 세라믹 복합입자가 과도하게 용융되어, 최종 제조되는 다공성 단열 코팅층의 기공률이 감소할 수 있다.
- [0130] 상기 기재는 다공성 단열 코팅층에 의해 피복되는 물질을 의미하며, 그 예가 크게 한정되지 않으나, 예를 들어, 내연 기관의 내부면 또는 내연 기관의 부품 등을 들 수 있다.
- [0131] 상기 분사는, 상기 기재로부터 10 mm 내지 200 mm, 또는 30 mm 내지 180 mm, 또는 50 mm 내지 150 mm 떨어진 거리에서 진행할 수 있다. 상기 분사 거리가 10 mm 미만으로 지나치게 감소하게 되면, 분말의 화염 노출 시간이 짧아져 분말이 용융 확률이 줄어들어 분말 간의 접착이 되지 않아 코팅성이 감소할 수 있다. 또한, 상기 분사 거리가 200 mm 초과로 지나치게 증가하게 되면, 화염 노출 시간이 길어져 에어로겔의 용융이 발생하여, 에어로겔에 의한 단열특징이 구현되기 어려울 수 있다.
- [0132] 상기 분사시간은 5분 내지 20분동안 진행될 수 있다. 이에 따라, 상기 다공성 단열 코팅층 제조방법에 의해 빠른 시간내에 두꺼운 두께의 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0133] 상기 분사방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 플라즈마 건을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 예를 들면, 상기 플라즈마 건에 포함된 입자 주입구를 통해 상기 입자가 플라즈마 불꽃으로 공급되어 용융된 다음, 기체를 향해 분사될 수 있다. 상기 플라즈마 건은 공지된 다양한 형태, 구조의 플라즈마 건을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0134] 상기 다층 단열 코팅층 제조방법에서, 입자의 용융 및 기재 상에 분사하는 단계의 구체적인 예로는 용사코팅방법을 들 수 있다. 상기 용사(thermal spraying)는 분말형태의 재료를 화염이나 플라즈마 등 고온의 열원을 이용하여 용융시킨다음 분사하는 기술을 의미하며, 상기 용사코팅의 구체적인 장비, 조건 등에 대한 내용은 부품 코팅 분야에서 널리 알려진 기술을 제한없이 적용할 수 있다.

- [0135] 또한, 상기 다층 단열 코팅층 제조방법은 상기 다공성 단열 코팅층 표면을 연마하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 다공성 단열 코팅층은 내부에 포함된 다공성 세라믹 복합입자로 인해 표면이 불규칙하고 15 μm 이상의 높은 표면 거칠기를 갖는다. 이로 인해 표면적 증가에 따른 표면 단열특성이 감소하고, 다층 단열 코팅층 상에 세라믹 코팅층 형성시 세라믹 코팅층의 두께가 두꺼워져 단열특성 감소 및 비용 증가의 문제가 발생하게 된다.
- [0136] 이에, 상기 다공성 단열 코팅층 표면을 연마하는 단계를 포함하여, 상기 다공성 단열 코팅층의 표면거칠기를 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 1 μm 내지 10 μm 로 낮추어, 우수한 단열 특성을 갖는 코팅층을 제조할 수 있다.
- [0137] 상기 연마단계에서 사용하는 연마방법의 예는 크게 한정되지 않으며, 기존 연마분야에서 널리 알려진 다양한 방법을 제한없이 적용할 수 있으며, 예를 들면 파우더 블라스트, 바벨 연마, 폴리싱 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0138] 구체적으로, 상기 다공성 단열 코팅층을 형성하는 단계에서, 다공성 단열 코팅층의 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 15 μm 내지 20 μm , 또는 18 μm 내지 20 μm 이며, 상기 연마 단계 이후, 다공성 단열 코팅층의 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 1 μm 내지 10 μm , 또는 1 μm 내지 5 μm 일 수 있다.
- [0139] 또한, 상기 다층 단열 코팅층 제조방법은 상기 다공성 단열 코팅층 상에 세라믹 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 다공성 단열 코팅층 상에 세라믹 코팅층이 형성됨에 따라, 상기 세라믹 코팅층 표면의 낮은 거칠기를 통해, 표면 단열 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0140] 구체적으로, 상기 세라믹 코팅층의 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 2 μm 미만, 또는 0.1 μm 내지 2 μm 일 수 있다. 상기 표면 거칠기는 가공된 금속 표면에 생기는 주기가 짧고, 진폭이 비교적 작은 불규칙한 요철의 크기를 의미하며, 상기 표면 거칠기가 작을수록 표면 품질이 우수하다. 상기 표면 거칠기를 측정하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, Veeco사 3차원 표면거칠기계 Wyko NT9100을 사용하여 상기 세라믹 코팅층의 중심선 평균표면거칠기(Ra)를 측정하였다.
- [0141] 상기 세라믹 코팅층의 표면 거칠기가 중심선 평균 거칠기(Ra) 기준으로 2 μm 이상일 경우, 표면적 증가로 인해 저열전도도 및 저열용량 특성이 저하될 수 있다. 또한, 엔진 내에서의 연료유동성이 감소하여 연비가 충분히 향상되기 어려울 수 있다.
- [0142] 보다 구체적으로, 상기 다공성 단열 코팅층 상에 세라믹 코팅층을 형성하는 단계는, 폴리실라잔 수지를 용융 및 코팅하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 다공성 단열 코팅층 표면에 폴리실라잔 수지의 용융 및 코팅을 진행하여, 표면 거칠기가 낮은 코팅층을 형성함에 따라, 외부 표면적 감소에 따라 표면 단열 특성을 극대화시킨 다층 단열 코팅층을 제조할 수 있다.
- [0143] 상기 다공성 단열 코팅층 상에 폴리실라잔 수지를 용융 및 코팅하는 단계에서, 상기 폴리실라잔 수지를 용융 및 코팅하는 다공성 단열 코팅층 상의 위치는, 상술한 바와 같이 상기 다공성 단열 코팅층이 내연 기관의 내부면 또는 내연 기관의 부품 상에 형성된 경우, 다공성 단열 코팅층이 내연 기관의 내부면 또는 내연 기관의 부품이 접촉하는 일면과 마주보는 반대면을 의미할 수 있다.
- [0144] 상기 폴리실라잔 수지는 실리콘 원자와 질소원자가 번갈아 배치되는 고리 또는 선형의 고분자로서, 하기 화학식 1의 반복단위를 포함할 수 있다.

[0145] [화학식1]



- [0146]
- [0147] 상기 화학식1에서, R₁ 내지 R₃는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 직쇄의 알킬기, 또는 탄소수 4 내지 20의 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 화학식1에서, R₁ 내지 R₃는 모두 수소일 수 있다. 이에 따라, 상기 폴리실라잔 수지의 열처리 이후 형성되는 세라믹 수지 내에 실리콘(Si)의 산화물 및 실리콘(Si)의 질화물의 순도가 높아져, 세라믹 코팅층의 내구성 강화될 수 있다.
- [0148] 상기 폴리실라잔 수지의 구체적인 예로는 퍼하이드로폴리실라잔(Perhydropolysilazane) 수지를 들 수 있다.

[0149] 상기 알킬기는, 알케인(alkane)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 예를 들어, 직쇄형, 분지형 또는 고리형으로서, 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실 등이 될 수 있다. 상기 알킬기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 다른 치환기로 치환될 수 있고, 상기 치환기의 예로는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 2 내지 12의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 12의 아릴알킬기, 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 니트로기, 아마이드기, 카보닐기, 히드록시기, 술폰닐기, 카바메이트기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 등을 들 수 있다.

[0150] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물 내의 수소 원자 대신 다른 작용기가 결합하는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정되지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0151] 상기 아릴기는, 아렌(arene)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 예를 들어, 단환식 또는 다환식일 수 있다. 구체적으로, 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 스틸베닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 각각 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0152] 상기 다층 단열 코팅층 제조방법에서, 폴리실라잔 수지의 용융 및 코팅의 구체적인 장비, 조건 등에 대한 내용은 부품 코팅 분야에서 널리 알려진 기술을 제한없이 적용할 수 있다.

발명의 효과

[0153] 본 발명에 따르면, 표면 거칠기가 낮아 보다 낮은 열전도도와 체적 열용량을 확보할 수 있고, 내연 기관에 적용되어 우수한 내구성을 갖는 다층 단열 코팅층 및 그 제조방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0154] 도 1은 실시예1에서 제조된 다층 단열 코팅층의 표면 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 2는 실시예1에서 제조된 다공성 단열 연마 코팅층의 표면 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 3은 제조예에서 제조된 다공성 단열 코팅층의 표면 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 4는 비교예1에서 제조된 다공성 다층 코팅층의 표면 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 5는 제조예에서 제조된 다공성 단열 코팅층의 단면 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 6은 제조예에서 사용된 에어로겔의 단면 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0155] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0157] <제조예: 세라믹 복합입자 및 다공성 단열 코팅층의 제조>

[0158] (1) 세라믹 복합입자의 제조

[0159] 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia, YSZ) 1000g 및 다공성 실리카 에어로겔(비표면적 약 500cm²/g) 1000g을 24시간 동안 혼합하고 볼 밀링하여 혼합 분말을 제조하였다. 상기 혼합 분말을 분산제로서 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol, PVA)과 함께 용매인 물에 혼합하였다. 이때, 혼합물에 포함된 고형분 함량이 약 50 부피%였다.

[0160] 이후, 회전속도가 약 10,000rpm인 원판상에 노즐을 이용하여 상기 혼합물을 분사하여, 구형의 액적을 형성하였다. 상기 구형의 액적에 대하여, 180 ℃ 온도의 열풍을 가하여 건조시킨다음, 900 ℃의 온도에서 4시간 동안 열처리하여, 평균 직경 100μm의 세라믹 복합입자를 제조하였다.

[0161] (2) 다공성 단열 코팅층의 제조

[0162] 상기 세라믹 복합입자에 대하여, 아크 플라즈마(Arc Plasma)를 이용한 플라즈마 용사코팅을 실시하여 다공성 단

열 코팅층을 제조하였다. 구체적으로, 상기 플라즈마 용사코팅은 비활성 가스로 아르곤과 수소 가스를 흘려 용사건을 이동시키면서 용사건에 470A의 전류를 가하여 상기 비활성 가스를 플라즈마화한 다음, 상기 플라즈마를 이용하여 약 0.1 초의 매우 짧은시간동안 세라믹 복합입자의 표면으로부터 약 5 μm 깊이만큼 용융시킨다음, 75mm의 용사거리에서 10 분간 분사하여 200 μm 두께의 다공성 단열 코팅층을 제조하였다.

[0164] <실시예: 다층 단열 코팅층의 제조>

[0165] 실시예1

[0166] 상기 제조예의 다공성 단열 코팅층의 표면을 연마하여, 다공성 단열 연마 코팅층을 제조하였다.

[0167] 이후, 퍼하이드로폴리실라잔(Perhydropolysilazane) 수지를 상기 다공성 단열 연마 코팅층의 표면 상에 7 μm 두께로 코팅하여 다층 단열 코팅층을 제조하였다.

[0169] <비교예: 다층 단열 코팅층의 제조>

[0170] 비교예1

[0171] 연마 단계를 생략하고, 상기 제조예의 다공성 단열 코팅층 상에 퍼하이드로폴리실라잔(Perhydropolysilazane) 수지를 코팅한 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 다층 단열 코팅층을 제조하였다.

[0173] <실험예 1: 제조예에서 얻어진 다공성 단열 코팅층의 물성 측정>

[0174] 상기 제조예에서 얻어진 다공성 단열 코팅층의 물성을 하기 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 표1에 나타내었다.

[0176] 1. 열전도도(W/mK)

[0177] 상기 제조예에서 얻어진 다공성 단열 코팅층에 대하여, ASTM E1461 에 의거하여 상온 및 상압 조건에서 레이저 플래시법을 이용하여 열확산 측정 방법으로 열전도도를 측정하고, 그 결과를 하기 표1에 나타내었다.

[0179] 2. 체적 열용량(KJ/m³K)

[0180] 상기 제조예에서 얻어진 다공성 단열 코팅층에 대하여, ASTM E1269 에 의거하여 상온 조건에서 DSC 장치를 이용하여 사파이어를 레퍼런스로 하여 비열을 측정하여 열용량을 측정하고, 그 결과를 하기 표1에 나타내었다.

[0182] 3. 기공률(%)

[0183] 상기 제조예에서 얻어진 다공성 단열 코팅층을 수직으로 절단한 면에 대해, 영상분석장치(image analyze)의 Image J프로그램을 이용하여 기공률을 측정하고, 그 결과를 하기 표1에 나타내었다.

[0185] 4. 밀도(g/ml)

[0186] 상기 제조예에서 얻어진 다공성 단열 코팅층에 대하여, ISO 18754에 의거하여 밀도를 측정하고, 그 결과를 하기 표1에 나타내었다.

[0188] 5. 표면거칠기(μm)

[0189] 상기 제조예에서 얻어진 다공성 단열 코팅층에 대하여, Veeco사 3차원 표면거칠기계 Wyko NT9100을 사용하여 상기 다공성 단열 코팅층의 중심선 평균표면거칠기(Ra)를 측정하고, 그 결과를 하기 표1에 나타내었다.

표 1

제조예의 실험예 결과

구분	표면 이미지	열전도도(W/mK)	체적 열용량(KJ/m ³ K)	기공률(%)	밀도(g/ml)	표면거칠기(μm)
제조예	도3	1.2	1350	80	0.7	19

[0192] 상기 표1에 나타난 바와 같이, 제조예의 다공성 단열 코팅층은 65 %이상의 기공률을 확보함에 따라, 1500 KJ/m³ K 이하의 낮은 체적 열용량 및 2.0 이하의 낮은 열전도도를 만족하며, 밀도 또한 0.7 g/ml로 낮게 나타났다.

[0193] 다만, 하기 도3에 나타난 바와 같이 상기 제조예의 다공성 단열 코팅층은 표면이 불균일하며, 표면거칠기가 19

μm로 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0195] <실험예 2: 실시예 및 비교예에서 얻어진 다공성 단일 연마 코팅층 또는 다층 단일 코팅층의 물성 측정>

[0196] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 다공성 단일 연마 코팅층 또는 다층 단일 코팅층의 물성을 하기 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 표2에 나타내었다.

[0198] 1. 표면거칠기(μm)

[0199] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 다공성 단일 연마 코팅층 또는 다층 단일 코팅층에 대하여, Veeco사 3차원 표면거칠기계 Wyko NT9100을 사용하여 상기 다공성 단일 코팅층의 중심선 평균표면거칠기(Ra)를 측정하고, 그 결과를 하기 표2에 나타내었다.

[0201] 2. 열전도도(W/mK)

[0202] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 다공성 단일 연마 코팅층 또는 다층 단일 코팅층에 대하여, ASTM E1461에 의거하여 상온 및 상압 조건에서 레이저플래시법을 이용하여 열확산 측정 방법으로 열전도도를 측정하고, 그 결과를 하기 표2에 나타내었다.

[0204] 3. 체적 열용량(KJ/m³K)

[0205] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 다공성 단일 연마 코팅층 또는 다층 단일 코팅층에 대하여, ASTM E1269에 의거하여 상온 조건에서 DSC 장치를 이용하여 사파이어를 레퍼런스로 하여 비열을 측정하여 열용량을 측정하고, 그 결과를 하기 표2에 나타내었다.

[0207] 4. 밀도(g/ml)

[0208] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 다공성 단일 연마 코팅층 또는 다층 단일 코팅층에 대하여, ISO 18754에 의거하여 밀도를 측정하고, 그 결과를 하기 표2에 나타내었다.

표 2

실시예 및 비교예의 실험예 결과

[0210]

구분	물성					
	대상	표면 이미지	표면거칠기(μm)	열전도도(W/mK)	체적 열용량(KJ/m ³ K)	밀도(g/ml)
실시예1	다공성 단일 연마 코팅층	도2	5	1.0	1350	0.7
	다층 단일 코팅층	도1	2	0.7	1150	0.6
비교예1	다층 단일 코팅층	도4	15	1.2	1350	0.7

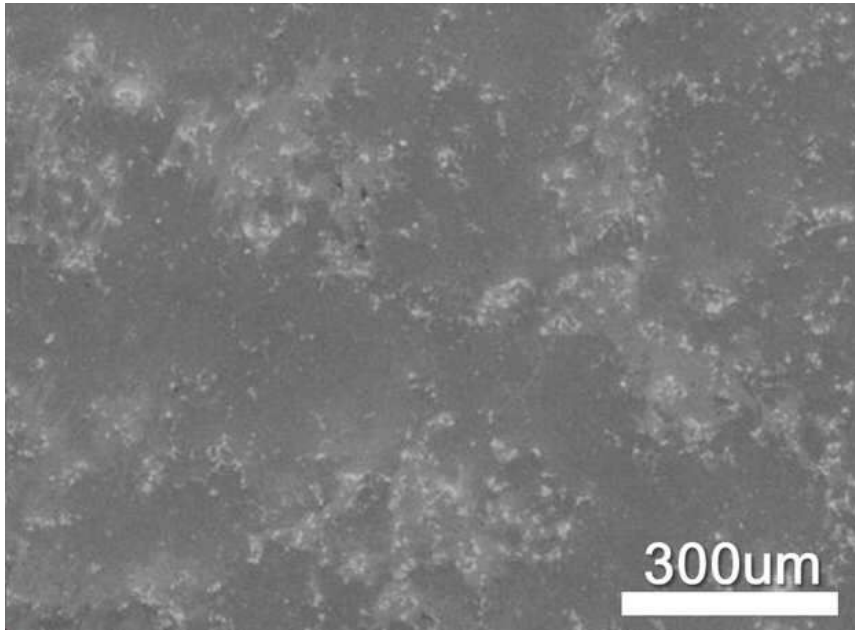
[0211] 상기 표2에 나타난 바와 같이, 실시예에서는 제조예에서 제조된 다공성 단일 코팅층을 연마하여, 표면 거칠기를 5μm로 낮춘 다음, 표면 코팅층을 형성함에 따라, 최종적으로 얻어진 다층 단일 코팅층의 표면 거칠기를 2μm로 낮출 수 있었고, 이로부터 0.9 이하의 낮은 열전도도를 통해 우수한 단열성을 확보할 수 있었다.

[0212] 반면, 비교예1은 연마단계를 생략한채로, 곧바로 제조예의 다공성 단일 코팅층 상에 표면 코팅층을 형성함에 따라, 최종 제조된 다층 단일 코팅층의 표면거칠기가 15μm로 증가하여, 열전도도가 1.2로 높아짐에 따라 단열특성이 나빠짐을 확인할 수 있었다.

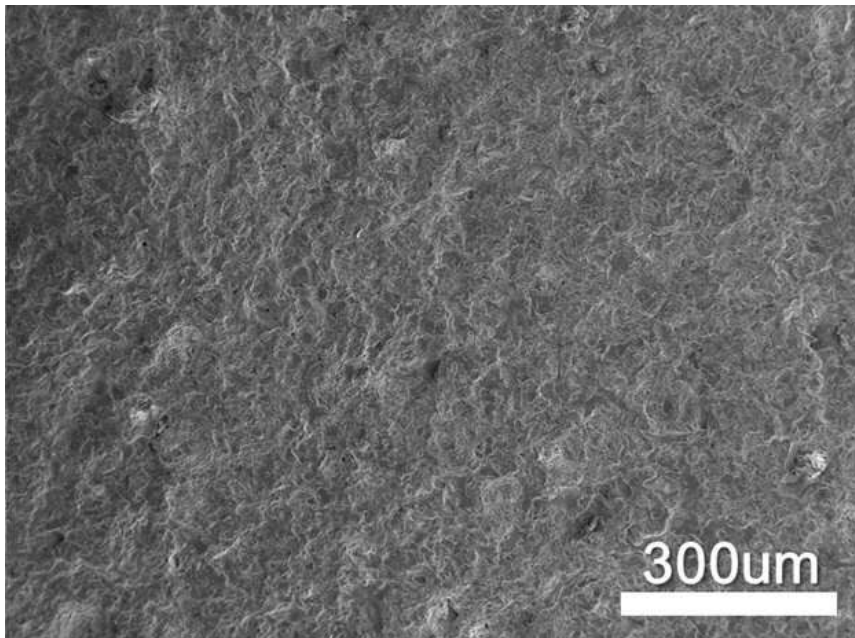
[0213] 이에 따라, 상기 실시예와 같이, 다공성 단일 코팅층의 표면 연마 이후, 표면 코팅을 통해 표면단열 특성을 극대화할 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

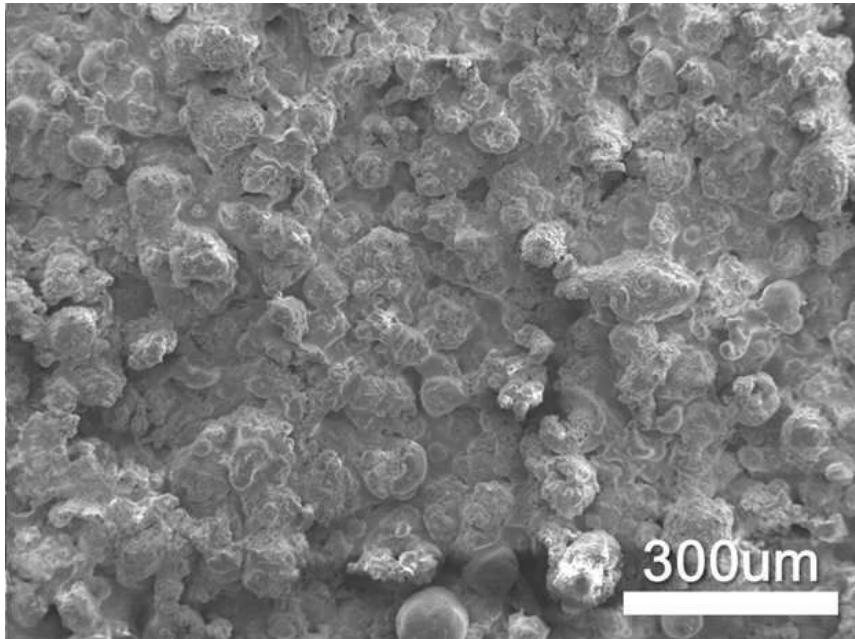
도면1



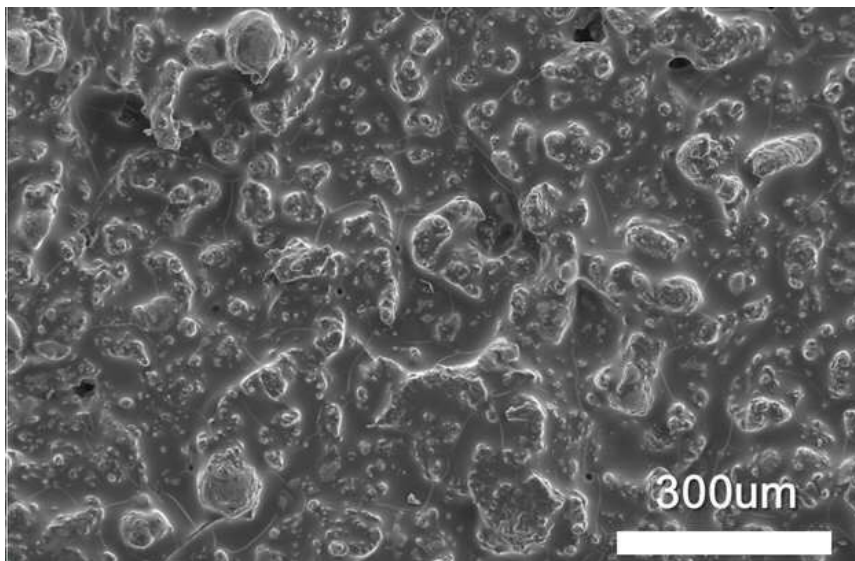
도면2



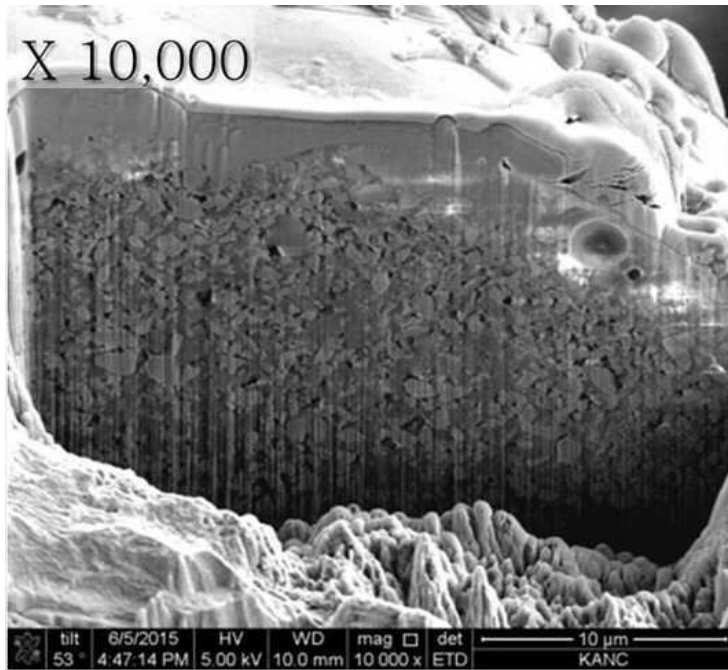
도면3



도면4



도면5



도면6

