



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0079934
(43) 공개일자 2009년07월22일

(51) Int. Cl.

B05D 7/14 (2006.01) B05D 5/00 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7009643

(22) 출원일자 2007년10월12일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년05월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/081230

(87) 국제공개번호 WO 2008/130433

국제공개일자 2008년10월30일

(30) 우선권주장

60/851,354 2006년10월12일 미국(US)

(71) 출원인

씨-쓰리 인터내셔널, 엘엘씨

미국 30004 조지아주 알파레타 유니온 힐 인터스
트리얼 코트 1370-이

부다라긴, 레오니드, 브이.

러시아 115487 모스크우 아파트먼트 83 앤드로포
브 애비뉴 32/37

(72) 발명자

부다라긴, 레오니드, 브이.

러시아 115487 모스크우 아파트먼트 83 앤드로포
브 애비뉴 32/37

다이닝어, 마크, 에이.

미국 30076 조지아주 로즈웰 스프링뷰 코트 675

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 양영환

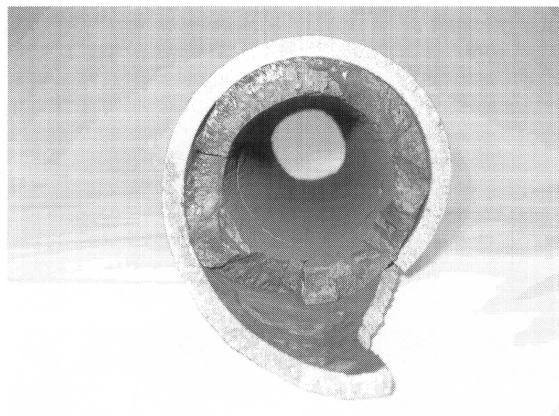
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 유체 가공 시스템 및 그의 성분을 위한 예방적 표면 처리를 제공하기 위한 방법

(57) 요약

한 실시양태에서, 본 발명은 오염에 대한 개선된 표면 예방을 제공하는 폐쇄되거나 부분적으로 폐쇄된 유체 수송 또는 가공 시스템의 하나 이상의 내부 표면 상에 확산된 박막 표면 처리를 생성하기 위한 방법에 관한 것이다. 이 방법은 처리하고자 하는 내부 표면을 금속 화합물 조성물과 접촉시키고, 시스템 중 전부 또는 일부가 조립된 후에 예를 들어 표면을 원하는 온도로 가열하여 금속 화합물 조성물을 금속 산화물로 전환시키는 것을 포함한다. 본 발명의 실시양태는 현존 유체 가공 또는 수송 시스템 상의 원위치에서(in situ) 실행할 수 있으며, 이것은 단 접, 접합, 플랜지 및 시스템 조립 공정에 의해 또는 그 동안 유발되는 손상에 의해 생성되는 표면 처리에 대한 붕괴를 최소화한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

포즈본코브, 미하일

미국 30041 조지아주 커밍 도빌 웨이 3750

가렛, 노만, 에이치.

미국 30004 조지아주 알파레타 유니온 힐 인터스트
리얼 코트 1370-이

스피어스, 모건, 디.

미국 30306 조지아주 애틀랜타 130 엔.이. 빌리지
파크웨이 400

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 부분적으로 시스템을 조립하고,

1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고,

적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상에 1종 이상의 금속 산화물을 형성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 1종 이상의 금속 화합물이 1종 이상의 금속 카르복실레이트, 1종 이상의 금속 알콕사이드, 1종 이상의 금속 β -디케토네이트, 또는 상기 중 임의의 것의 조합을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 1종 이상의 금속 산화물이 에칭(etch), 연마(polish), 탄화(carburize), 질화, 페인팅, 분말 코팅, 도금, 애노드화되거나, 또는 단독 또는 또는 조합으로 침착된 1종 이상의 원소를 가지거나, 또는 상기 중 하나 초과를 겪는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 노출시키기 이전, 이후, 또는 이전 및 이후에 모두 1회 이상 열 처리하는 방법.

청구항 5

1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고,

적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하며,

상기 1종 이상의 금속 산화물이 오염(fouling)에 대해 내성인, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상의 오염을 감소시키거나 방지하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 1종 이상의 금속 화합물이 1종 이상의 금속 카르복실레이트, 1종 이상의 금속 알콕사이드, 1종 이상의 금속 β -디케토네이트, 또는 상기 중 임의의 것의 조합을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 1종 이상의 금속 산화물이 리튬, 베릴륨, 나트륨, 마그네슘, 규소, 칼륨, 칼슘, 갈륨, 게르마늄, 비소, 브롬, 루비듐, 스트론튬, 테크네튬, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 인듐, 주석, 안티몬, 텔루륨, 세슘, 바륨, 탄탈륨, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 금, 수은, 탈륨, 납, 비스무트, 라듐, 악티늄, 토륨, 프로트악티늄, 우라늄, 넵투늄, 플루토늄, 아메리슘, 큐륨, 버클륨, 칼리포늄, 아인슈타이늄, 페르븀, 멘델레븀, 노벨륨, 로렌슘, 및 이들의 조합의 산화물로부터 선택되는 1종 이상의 금속 산화물을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 1종 이상의 금속 산화물이 알루미늄, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브데늄, 은, 카드뮴, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬, 하프늄, 백금, 및 이들의 조합의 산화물로부터 선택된 1종 이상의 금속 산화물을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 1종 이상의 금속 화합물이 1종 이상의 나노입자를 더 포함하는 금속 화합물 조성물 내에 존재하는 것인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 1종 이상의 나노입자가 Al_2O_3 , CeO_2 , Ce_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , 및 상기 중 둘 이상의 조합으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 1종 이상의 금속 화합물을 적용하기 전에 표면을 예비처리하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 12

1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고,

적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하며,

상기 1종 이상의 금속 산화물이 오염에 대해 내성인, 감지기 또는 그의 성분의 표면의 오염을 감소시키거나 방지하는 방법.

청구항 13

1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고,

적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하며,

상기 1종 이상의 금속 산화물이 코크스 축적에 대해 내성인, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상의 코크스 축적을 감소시키거나 방지하는 방법.

청구항 14

1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고,

적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하며,

상기 1종 이상의 금속 산화물이 부식성 공격에 대해 내성인, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상의 부식성 공격을 감소시키거나 방지하는 방법.

청구항 15

1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고,

적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하며,

상기 1종 이상의 금속 산화물이 연소 축적(combustion buildup)에 대해 내성인, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 화염-가열된 표면 상의 연소 축적을 감소시키거나 방지하는 방법.

청구항 16

1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고,

적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하며,

상기 1종 이상의 금속 산화물이 오염에 대해 내성인, 연소 엔진 시스템 또는 그의 성분의 1종 이상의 금속 표면의 오염을 감소시키거나 방지하는 방법.

청구항 17

1종 이상의 금속 산화물을 포함하며, 상기 1종 이상의 금속 산화물 중 적어도 일부가 확산된 코팅 내에 존재하는 것인, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면
이 제공되도록 개조가능한 물품.

청구항 18

제17항에 있어서, 표면이 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 내부 표면인 물품.

청구항 19

제17항에 있어서, 표면이 정유 시스템의 탄화수소-접촉 표면의 적어도 일부를 포함하는 것인 물품.

청구항 20

제17항에 있어서, 열 교환기의 적어도 일부를 제공하는 물품.

청구항 21

제17항에 있어서, 박막이 하나 초과인 층을 포함하는 것인 물품.

청구항 22

제17항에 있어서, 1종 이상의 금속 산화물 중 적어도 일부가 산화성 코팅 내에 존재하는 것인 물품.

청구항 23

제17항에 있어서, 1종 이상의 금속 산화물 중 적어도 일부가 나노결정질 코팅의 박층 내에 존재하는 것인 물품.

청구항 24

제17항에 있어서, 1종 이상의 금속 산화물이

1종 이상의 희토류 금속 산화물, 및

1종 이상의 전이 금속 산화물을 포함하는 것인 물품.

청구항 25

제17항에 있어서, 표면이 2종 이상의 희토류 금속 산화물을 포함하는 것인 물품.

청구항 26

제17항에 있어서, 표면이 세리아를 포함하는 것인 물품.

청구항 27

제17항에 있어서, 표면이 이트리아 및 지르코니아를 포함하는 것인 물품.

청구항 28

제17항에 있어서, 표면이 세리아 및 지르코니아를 포함하는 것인 물품.

청구항 29

제17항에 있어서, 표면이 이트리아, 지르코니아, 알루미늄, 또는 상기 중 둘 이상의 조합을 포함하는 것인 물품.

청구항 30

제17항에 있어서, 1종 이상의 금속 산화물이 ZrO_2 , CeO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , NiO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Mo_2O_3 , HfO_2 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , 및 상기 중 둘 이상의

조합으로부터 선택되는 것인 물품.

청구항 31

제17항에 있어서, 표면이 백금, 팔라듐, 로듐, 니켈, 세륨, 금, 은, 아연, 납, 레늄, 루테튬, 크롬, 주석, 또는 상기 중 둘 이상의 조합을 포함하는 것인 물품.

명세서

<1> <관련된 출원>

<2> 본 출원은 본원에 참고로 인용하는 2006년 10월 12자로 출원된 영문 명칭 "METHOD FOR PROVIDING PROPHYLACTIC SURFACE TREATMENT FOR FLUID PROCESSING SYSTEMS AND COMPONENTS THEREOF"의 미국 가출원 제60/851,354호의 PCT I장 8조 및 35 U.S.C. § 119(e) 하의 우선권을 주장한다.

기술분야

<3> 본 발명은 오염(fouling)에 대해 개선된 표면 예방을 제공하는 유체 수송 또는 가공 시스템의 하나 이상의 표면에 금속 산화물 표면 처리를 생성하기 위한 방법에 관한 것이다. 이 방법은 현존 유체 가공 또는 수송 시스템에 그대로 실행할 수 있으며, 단점(weld), 접합, 플랜지(flange)에 의해 생성되는 표면 처리의 붕괴 및 시스템 조립 공정에 의해 또는 그 동안 유발되는 손상을 최소화한다. 본 발명은 또한 1종 이상의 금속 산화물을 포함하는 하나 이상의 표면을 가지는 물품에 관한 것이다.

배경기술

<4> 금속, 세라믹, 유리 및 서멧(cermet)은 산업 공정을 수행하는데 사용되는 많은 기능성 물품을 구성하는데 사용된다. 상기 공정의 특정 운전 조건하에, 성분의 표면 열화(degradation)는 많은 원인으로부터 야기될 수 있다. 이는 특정 공정 조건의 부식성 특성, 공정 또는 환경의 열적 영향, 표면 상에 침착 또는 물질에 침투되는 다양한 원소로부터의 오염, 성분의 물질과 공정 유체 사이의 촉매 활성, 성분의 물질과 공정 유체 사이의 갈바닉(galvanic) 활성에 의해 형성되는 침착물, 농담 전지 부식, 균열 부식, 흑연 부식 및 상기 열화 메커니즘의 서로와의 또는 다른 메커니즘과의 조합을 포함할 수 있다.

<5> 운전 동안, 다양한 산업 공정 시스템은 다양한 화학물질 및 조건에 의해 공격받는 시스템의 작용 구획에서 열화를 겪는다. 이는 오일 산업, 착색제 산업, 화장품 산업, 식품 산업, 제약 산업, 화학 산업에서 및 냉각 시스템, 가열 및 공기 조절 시스템과 같은 폐쇄된 시스템 내 등에서 일어난다. 표면 열화에 의해 영향을 받는 추가의 시스템은 노(furnace), 보일러, 내부 연소 엔진, 기체 터빈 엔진 시스템, 로켓 등이다. 임의의 연속적인 또는 간헐적인 공정 시스템에서 물질의 특정 화학물질 및 조건에의 노출로 인한 표면 열화의 위험이 있다. 공정에 노출되는 표면은 물질 자체의 열화, 침식 또는 부식으로 인해 열화될 수 있거나, 또는 열화는 물질 상에 축적되는 침착물의 형태로 있을 수 있으며, 이는 또 다른 것, 예를 들어 파이프를 통한 유동 효율의 성능에 영향을 미친다. 임의의 종류의 열화는 일반적으로 "오염"이라고 언급된다. 상기 유형의 오염에 대한 전형적인 해결책은 파이프, 열 교환기 등이 되는 기능적 물품을 구성하기 위해 사용되는 물질을 향상시키는 것이다. 예를 들어, 파이프는 그의 내부 및 외부 표면 수명 및/또는 기능성을 개선하기 위해 통상의 탄소 강철보다는 니켈 합금 스테인리스 강철로 구성될 수 있다. 또 다른 예로서, 다양한 화학 물질을 보류하기 위해 사용되는 탱크는 탱크의 내부 표면 상의 물질 침착 또는 반응을 경험할 수 있으며, 이는 전체적인 공정 효율에 불리한 영향을 미칠 수 있다. 탱크의 내부를 유리로 코팅하거나 라이닝(lining)하는 것은 유리의 비교적 비반응성인 성질 때문에 상기 반응을 감소시키는 것을 도울 수 있다. 또 다른 예로, 열 교환기는 니켈 함량이 높은 합금으로부터 제조하여 고온 운전을 견디어내면서(탄화수소-연료 기체 터빈 시스템의 경우에서와 같이) 또한 열 교환기를 운전하기 위해 요구되는 부식성 환경으로 인해 일어날 수도 있는 침전물 또는 침착물의 양이 감소되도록 할 수 있다. 또 다른 예로, 내부 연소 엔진에 사용하기 위한 배출 밸브는 그의 표면 상에 형성되는 탄소 침착물의 양을 감소시키기 위해 특정 합금으로부터 제조할 수 있다(탄소 침착물은 내부 연소 엔진에 대한 운전 및 방출 문제의 잘 알려진 근원이다).

<6> 많은 산업 공정은 다양한 유체, 슬러리 또는 증기를 함유하고 수송하기 위한 물질을 사용하고, 이 물질은 사용 동안 열화될 수 있다. 이 문제는 "유동 보증(flow assurance)" 문제로서 공지되어 있으며, 이것은 다양한 파이프, 관, 열 교환기 및 공정 용기 등에서 유동 제한의 증가를 가리키는 산업 용어이다. 예를 들어, 산업 공정에 사용되는 파이프라인의 내부는 다양한 공정 동안 파이프 내에 운반되는 화학물질로부터의 침착물에 의해 운전

동안 감소된 유효 단면적을 가질 수 있다. 다른 경우, 유리한 조건 (온도, 압력, 촉매 원소의 존재 등)이 시스템 내에 존재한다면, 열 교환기 내에서 운반되는 기상 또는 액상 원소는 결정질 침착물의 성장을 촉진시킬 수 있다. 이 문제의 한 예로서, 도관 내부 물질 표면의 특정 노출 분자가 도관의 내부 벽 상의 일부 유형의 섬유의 성장을 촉매화하기 때문에 다양한 원소의 결정이 유체 가공 운전 동안 성장할 수 있다. 예를 들어, 탄소 섬유는 에틸렌 수송, 석유화학 크래킹 관, 석유 정제기 가열기, 천연 가스 터빈 블레이드(blade), 프로판 및 LPG 수송 탱크 등을 위해 사용되는 금속 파이프의 내부에 성장한다. 탄소 섬유 형성의 메커니즘은 완전히 명확하지 않지만, 예를 들어 석유 가공 설비에서 강철 또는 철 파이프의 표면에 노출된 철 또는 다른 원자가 파이프 내에 유동하는 탄화수소를 탄소로 분해하는 역할을 하는 것이라고 여겨진다. 탄소가 철 중에 약간의 용해도를 가지기 때문에, 강철 또는 철 파이프는 이 탄소를 흡수할 수 있다. 파이프 물질이 탄소로 포화되면, 비결정질 탄소 섬유는 약 400℃ 내지 약 800℃의 범위 내의 공정 온도에서 신속하게 성장하기 시작한다. 이러한 침착물 및/또는 섬유 성장물은 파이프의 내부를 통과하는 유체 및/또는 증기의 경계 층 발달에 영향을 미치고, 유체, 증기 또는 슬러리를 운반하는 파이프의 능력에 현저한 제한을 유발할 수 있다. 또한, 특히 물 및 불순물 또는 그 안에 용해된 염의 존재로 인한 부식성 환경은 최종적인 고장(failure)으로 이어지는 금속 파이프의 부식을 유발한다. 또한, 고온에서 금속 관을 통해 유동하는 석유화학 공정 유체는 금속 살포(metal dusting)로서 공지된 것에 의해 금속 폐기물을 유발할 수 있으며, 여기서 관의 내부 표면은 다양한 메커니즘에 의해 침식된다. 따라서, 탄소 섬유의 성장을 방지하거나 현저히 억제하는 동시에 시스템 내의 성분의 금속 살포를 야기하는 것과 같은 기관에 대한 부식성 성분의 화학적 공격을 억제하는 방법이 당업계에 필요하다.

<7> 모든 산업에서, 통로 및 챔버는 생성 유체의 침전에 의해 유발되는 그의 내부 표면 상의 침착물, 고온에 의해 악화되는 침착물, 느리게 이동하는 경계 층에서의 물질의 고화, 및 다양한 다른 메커니즘에 의해 일어나는 침착물을 정기적으로 경험한다. 열 교환기와 같은 일부 성분은 가공된 유체로부터 및 열 교환 매질로부터의 침착물을 경험할 수 있으며, 이에 의해 다수의 내부 표면 상의 오염을 경험한다. 일부 경우, 가공된 물질에서 공급 물질로 열을 전달하는 열 교환기에서와 같이 하나 초과의 내부 표면이 가공하고자 하는 탄화수소와 접촉한다. 파이프라인과 같은 다른 성분은 공정 및/또는 환경적 요인으로 인해 외부 표면이 부식될 수 있다. 이러한 문제의 보수는 공정 시스템의 구획을 확인한 후 세정, 우회 및/또는 교체하는 동안 제조가 중단되므로 이와 관련하여 많은 비용이 든다. 예를 들어, 석유 산업은 실제로 산업에 큰 비용을 들여 정기적인 정비 및 보수를 필요로 하는 수천 마일의 결합 파이프라인, 관, 매니폴드 및 수천개의 열 교환기 및 공정 수직도관(riser) 등을 가진다. 예를 들어, 유동 제한된 파이프를 보수 및/또는 교체하기 위해 석유 정제기의 가동을 정지하는 것은 일당 대략 \$200,000 내지 \$500,000의 생산량 손실을 야기한다.

<8> 또 다른 예에서, 높은 공정 압력 및 0℃ 초과의 온도에서 석유화학 스트림에 존재하는 메탄 기체는 물과 반응하여 수화물이라고 불리우는 얼음-유사 구조를 형성할 수 있다. 석유 산업에서 생성물-스트림 유동 라인 내의 수화물 형성은 또한 큰 문제이다. 생성물-스트림 유동 라인은 생산된 원료 유체를 유정에서 가공 설비로 운반한다. 유동 라인이 "수화물 영역"에서 (즉 수화물이 오일 또는 가스 유정 스트림에서 형성될 수 있는 조건하에) 운전될 경우, 수화물은 파이프의 내부 벽 상에 침착되고 유동 라인을 완전히 차단할 때까지 응집되고 (agglomerate) 탄화수소의 가공 설비의 수송을 중지시킬 수 있다. 수화물 형성을 방지하기 위한 시도는 전형적으로 첨가제를 공정 유체에 주입하는 것을 포함하지만, 이는 값비싼 해결책일 수 있다.

<9> 공정 파이프 및 관의 내부 상의 침착물의 문제 및 생성된 유동 감소가 너무 크기 때문에, 유체 가공 시스템 내의 유동 보증의 연구 및 개선에 참여하는 많은 산업 단체가 있다. 예를 들어, 가스 테크놀로지 인스티튜트(Gas Technology Institute)는 산업에 대한 수화물 형성 복구 비용이 연간 \$1억이 넘을 것이라고 추정한다.

<10> 파이프의 내부 표면 상의 침착물은 유체 또는 기체를 전달하는 파이프의 능력에 현저한 부정적인 영향을 미치고, 이 결과는 침착물의 표면 조도(roughness)에 따라 다양할 수 있다. 예를 들어, 환형 단면 파이프 내부 상의 5%의 매끄러운 침착물은 10%의 처리량 손실을 유발하고, 일정한 유동을 유지하기 위해 30%의 압력 증가를 필요로 할 수 있다. 5%의 울퉁불퉁한 침착물은 처리량의 손실을 35%로 증가시키고 일정한 유동을 유지하기 위해 140%의 압력 증가를 필요로 할 수 있다 (문헌 [Cordell, Introduction to Pipeline Pigging, 5th Edition (ISBN0-901360-33-3)] 참조).

<11> 파이프 내부 상의 침착물 성장은 침착물 또는 성장물이 도 1에 나타난 것과 같이 파이프를 통해 유동하는 모든 유체를 거의 중지시킬 만큼 커지는 것을 유발할 수 있다. 이와 같은 조건은 몇달 내에, 또는 특정 산업 공정의 경우 운전 몇 주 내에도 일어날 수 있다.

<12> 다른 적용에서, 스케일(scale)은 오일 및 기체 정제, 식품 가공, 수처리 또는 다른 산업 공정 동안 공정 시스템

의 구내에 형성된 침전물에 의해 유발된다. 가장 통상의 스케일은 무기염, 예컨대 황산바륨, 황산스트론튬 및 탄산칼슘이다. 일부 경우, 스케일은 부분적으로 유기물 (나프테네이트, MEG-기재 등)일 수 있다. 다른 스케일 형성은 염화나트륨, 탄산철 및 수산화마그네슘으로 이루어질 수 있다. 황산염으로부터 형성된 스케일은 일반적으로 화학적으로 비상용성인 물 (예컨대 해수 및 형성수)의 혼합으로 인한 것이다. 탄산염 스케일은 높은 농도 수준의 중탄산염을 함유하는 물의 압력 방출로부터 생성된다. 스케일 형성(scaling)은 밸브, 펌프, 열 교환기 및 분리기의 고장 유발, 모래 스크린 및 생성물 파이프의 막힘에 의해 공정 효율을 열화시킨다. 스케일 형성은 또한 수송 파이프라인을 차단할 수 있다.

<13> 또한, 슬래그(slag)로 공지된 연소 축적 또는 스케일은 노, 보일러, 가열기 관, 예열기 및 재가열기의 화염-가열된 표면 상에 종종 형성된다. 연소 축적의 정도는 연소시키고자 하는 연료의 품질에 좌우된다. 예를 들어 깨끗한 천연 가스는 연소 축적을 아주 적게 생성하거나 생성하지 않지만, "더 더러운" 연료인 석탄은 현저한 연소 축적을 생성한다. 특히, 석탄-연소 발전소는 석탄 연소 생성물과 접촉하는 보일러 용기 상의 현저한 연소 축적을 경험한다. 이 축적은 표면을 통한 가열하고자 하는 물질로의 열 전달을 감소시키므로, 에너지를 낭비한다. 또한, 이러한 연소 축적은 물질이 목적하는 온도를 달성하게 하기 위해 필요한 적용 온도를 증가시킨다. 증가된 온도는 보일러 용기를 변형시키고, 재료 불량으로 이어질 수 있다. 유체 수송 또는 가공 시스템의 화염-가열된 표면 상의 연소 축적을 방지하는 것은 에너지 소비를 감소시키고 장비 수명을 연장시킬 것이다.

<14> 일부 적용에서, 예를 들어 수소 수송 및 봉쇄의 경우 유체 유동에 노출되는 표면은 유체 자체의 특성에 의해 열화될 수 있으며, 이는 노출된 물질의 수소 취화(hydrogen embrittlement)의 연관된 문제를 가진다.

<15> 산업 및 기술 전반에서, 감지기(sensor)는 다양한 공정의 운전 파라미터를 검출한다. 필요에 의해, 상기 감지기는 공정 물질 중에 존재하고, 그것이 모니터링하는 공정의 고유한 오염 메커니즘에 노출된다. 불행히도, 동일한 정도의 오염이 공정 자체에 대해 단지 무시할만한 효과를 가진다해도, 가장 작은 정도의 오염도 감지기의 정확성에 영향을 미칠 수 있다. 종종 감지기 오염에 대한 대책은 감지기 및 감지기 설치 장치를 오염된 감지기의 교체가 용이하도록 설계하는 것이다. 감지기는 높은 가격의 성분을 대표하고, 빈번한 감지기 교체는 감지기 교체를 위한 가동 정지로 인한 제조 손실 이외에 현저한 비용을 부가한다.

<16> 탄화수소 공정 산업은 이 공정의 독특한 조건으로 인한 공정 성분의 오염에 대한 몇몇의 뚜렷한 메커니즘을 인식한다. 코킹(coking)으로 공지된 하나의 메커니즘은 탄화수소를 가열하여 보다 가벼운 저비등 분획을 증발시켜 보다 무거운 분획의 열적 응축을 유발함으로써 생성된다. 아스팔텐, 타르, 무기 물질 및 다른 고체가 다양한 석유화학 공정 유닛(unit)의 표면 상에 형성될 것이다. 특히, 진공 컬럼, 유체 촉매 크래커(cracker), 코커(coker), 점도 브레이커(breaker) 및 더 무거운 오일 분획을 취급하는 임의의 장치가 고온에서 코크스의 축적으로 손상된다. 또한, 에틸렌 크래커의 고온 환경은 탄소-탄소 이중 결합의 중합을 유발하고, 그의 생성물은 추가 가열시 농축되어(condense) 코크스를 형성한다. 높은 온도가 중요한 역할을 하여 고분자량 코크스를 형성할 때, 생성되는 물질을 열분해성 코크스라고 칭한다. 상이한 공정에서, 금속 종, 예컨대 철 또는 니켈은 탄화수소의 탈수소반응을 촉매화하여, 촉매 코킹이라고 공지된 것을 야기한다. 이 경우 원소 탄소가 금속에 침착되어 이를 약화시킨다. 탈코킹(decoking) 또는 다른 정비를 위해 시스템을 가동 정지하고 냉각시킬 때, 약화된 금속은 균열되거나 깨질 수 있다. 일부 경우, 탄화된 금속은 공정 온도에서 깨져 상기 언급한 금속 살포를 야기할 수 있다.

<17> 공정 처리량을 감소시키는 것 이외에, 코크스 축적은 열 전달을 감소시켜 더 많은 에너지를 소비하고 장비 수명을 저하시키는 더 높은 공정 온도를 필요로 한다. 코크스 축적은 불균일한 가열을 야기하여 안전성 문제를 피하기 위해 더 낮은 온도의 사용을 강요한다. 또한, 탈코킹을 위해 상기 시스템을 가동 정지시키는 것은 생산을 중단한다. 시스템 가동 정지 및 재시작은 열적 응력을 유발하고 시스템 고장 및 재료 불량의 가능성을 증가시킨다. 코크스 축적을 감소시키는 것은 장비 수명을 연장시키고, 공정 처리량을 개선하고, 에너지 소모 및 운전 온도를 저하시키고, 안정성을 증가시키고, 덜 값비싼 합금이 장비 구성에 이용가능하게 할 수 있다. 또한, 공정 스트림의 실질적인 온도 (가열된 용기의 외부 온도만이 아니라)를 증가시키는 것은 공정 효율 및 처리량을 증가시킬 것이다. 사실은, 많은 공정 온도는 가열기 관의 야금에 의해 제한된다. 코크스 축적은 상기 관 내부에서 주어진 온도를 얻기 위해 더 높은 온도가 외부에 적용되는 것을 필요로 한다.

<18> 탄화수소 산업에서 오염 장비에 대한 제2의 뚜렷한 메커니즘은 공정 스트림에 존재하는 1종 이상의 화학물질에 의한 부식이다. 특히, 황화수소 (H_2S)는 금속 표면을 공격하여, 탄화수소-접촉 표면으로부터 벗겨진 황산철의 형성을 야기하고, 공정 장비의 두께 및 강도를 감소시키고, 통로를 막고, 잠재적으로 촉매작용 하류의 활성을 축소시킨다. 암모니아 (NH_3), 염화암모늄 (NH_4Cl), 또는 수소 (H 및 H_2)의 존재는 H_2S 에 의한 부식성 공격을 향

상시킨다. 또한, 염산 (HCl), 나프텐산, 황산 (H₂SO₄) 및 플루오르화수소산 (HF)과 같은 산은 탄화수소 가공 시스템 내의 다양한 지점에서 부식성 공격을 유발한다. 예를 들어, 나프텐산 부식은 디젤 및 더 무거운 분획을 취급하는 공정 장비에서 관측할 수 있으며, 이는 나프텐산이 디젤 분획과 유사한 비등점을 가지려는 경향이 있기 때문이다. 황산 및 플루오르화수소산에 의한 부식은 알킬화 유닛 및 상기 산을 이용하는 연관된 성분에서 일어난다. 부식성 메커니즘에 대한 보호는 크롬, 니켈 및 몰리브데늄 합금의 사용 및 산의 중화를 위한 염기와 같은 물질을 공정 스트림에 첨가하는 것에 의해 달성할 수 있다. 알콕게도, H₂S는 공정 스트림에 첨가되어 금속 살포 및 다른 오염 형태를 감소시키지만, H₂S 자체는 부식을 유발한다. 이 화합물은 또한 티올 및 다른 자연적으로 존재하는 유기황 화합물을 반응시켜 H₂S 및 탈황화 탄화수소를 형성하는 수첨탈황(hydrodesulfuring) 공정 동안 발생한다. 또한, 메탄올 및 에탄올을 포함하는 알코올과 같은 대안의 연료를 취급하는 금속 시스템은 부식을 경험하는 것으로 나타난다. 이 부식성 메커니즘에 대해 장비를 보호하는 것은 운전 비용을 낮추고, 운전 길이를 증가시키고, 장비 수명을 연장시키고, 덜 값비싼 물질을 장비 구성을 위해 이용가능하게 할 수 있다.

<19> 석유 공급원이 덜 풍부해지고 더 값비싸짐에 따라, 재생가능한 탄화수소원의 중요성이 증가한다. 예를 들어, 바이오디젤은 조질 오일로부터 유도된 연료인 석유디젤에 대한 대안의 연료로 유망하다. 그러나, 바이오디젤 정제는 정제 장비에 대한 독특한 도전을 나타낸다. 전형적으로, 알코올 중 수산화나트륨 또는 수산화칼륨과 같은 강염기는 생물학적 또는 재생가능한 공급원으로부터 트리글리세라이드 및 장쇄 지방산을 소화시켜 에스테르화 지방산 (바이오디젤) 및 글리세린을 형성한다. 상기 공급원은 옥수수, 대두, 팜유, 펄프, 나무껍질, 식당 폐기물 및 음식 찌꺼기일 수 있다. 소화 반응을 위해 요구되는 엄격한 염기성 환경은 또한 가성 취화라고도 공지된 가성 응력 부식 크래킹을 유발할 수 있다. 장비를 보호하기 위한 덜 값비싸거나 보다 효과적인 수단을 찾을 수 없을 경우, 열 처리 및 니켈-기재 합금이 크래킹을 피하는데 필요할 수 있다.

<20> 공정 운전 동안 파편으로 오염되는 표면은 종종 공정 자체의 효능 및/또는 기능성에 불리한 영향을 미친다. 현재, 공정 플랜트에서 상기 기재된 유형의 시스템 내의 내부 표면 상의 침착물을 제거하기 위한 대부분의 세정 방법은 하기 방법 중 하나 이상을 사용하는 것을 포함한다:

<21> - 화학적 용매, 예컨대 등유 또는 디젤 연료, 또는 더 강한 방향족 용매, 예컨대 크실렌 또는 톨루엔

<22> - 계면활성제로서 작용하는 분산제

<23> - 발열 화학 반응

<24> - 기계적 세정 방법, 예컨대 피깅(pigging) 또는 제팅(jetting)

<25> - 고온 오일 또는 디젤 연료를 포함하는 열 세정 방법, 또는 표면 침착물을 분해시키기 위한 높은 열의 외부 적용

<26> 상기 방법은 공정 플랜트 정비 인원의 측에서는 상당한 시간 및 노력을 수반하며, 시스템의 생산량 또는 처리량을 감소시키고 플랜트에 대한 연관된 수익 손실을 유발한다.

<27> 유사하게, 분말 금속 분무 운전에서는, 화학적 공격이 분무 챔버 내에서 일어나며, 이는 그의 내부 표면을 신속하게 열화시킨다. 식품 가공, 음료 제품 및 유사한 폐쇄된 공정 시스템과 같은 다른 적용에서는, 공정 시스템의 많은 부분의 내부 표면 상에서의 물질 열화가 화학적 공격, 물질 침착, 섬유 성장 및 다른 표면 오염물질로 인해 일어난다.

<28> 환경에 노출된, 특히 철을 함유하는 유체 가공 및 수송 시스템의 일부는 또한 환경적 요인으로부터의 부식을 경험한다. 화학적, 열적 및 갈바닉 공격이 상기 시스템에서 외부 표면 부착 메커니즘을 야기하는 것을 나타낸다.

<29> 따라서, 성분의 정상 운전 동안 많은 기능성 성분에서 다양한 메커니즘을 통해 일어나는 화학적 침식 또는 축적되는 다양한 오염물질로부터 표면을 보호하는 개선된 방식이 필요하다. 알맞게 적용할 수 있고 표면 오염물질에 대한 명백한 내성을 제공하는 개선된 표면 처리는 산업에 널리 현재 사용되는 많은 공정을 개선할 것이다. 본원에 개시된 발명은 상기 필요에 대처한다.

발명의 상세한 설명

<30> <발명의 개요>

<31> 본 발명의 다양한 실시양태를 본원에 기재한다. 이 실시양태는 단지 본 발명의 예시이다. 본 발명의 정신 및

범위로부터 벗어나지 않고 이들의 무수한 변형 및 응용이 당업자에게 용이하게 명백할 것이다.

- <32> 본원에 기재된 발명은 유체 수송 또는 공정 장비의 표면을 보호하기 위한 방법을 제공한다. 본원에 사용되는 "유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분"이라는 용어는 그 안에서 유체 (전체적으로 또는 부분적으로 기체성 또는 액체 상태이고, 제한 없이 액체, 기체, 2상 시스템, 반고체 시스템, 슬러리 등을 포함하는 임의의 물질을 포괄하기 위해 본원에 사용됨)가 유동하거나 저장되는 임의의 장비, 예컨대 파이프, 관, 도관, 열 교환기, 층, 탱크, 반응기, 노즐, 사이클론, 소음기, 연소 챔버, 흡입 매니폴드, 배기 매니폴드, 포트(port) 등 및 그 안에서 화학적 또는 물리적 변화가 일어나며, 화학적 또는 물리적 변화에 참여하는 성분 중 하나 이상이 유체인 임의의 장비를 의미한다. 본 발명의 방법은 표면 상의 물질의 침착을 통해서든, 표면의 물질의 침투를 통해서든, 또는 물질 표면 상의 부식성 공격을 통해서든, 이러한 열화를 감소시키거나 방지함으로써 상기 장비의 표면을 보호한다. 일부 실시양태에서, 이 방법을 유체 공정 장치 또는 그의 부분 상에, 조립 후에 사용되도록 개조하여, 장비를 구성하거나 조립할 때 발생하는 장비 내의 단점, 접합 또는 다른 구조에 의한 코팅의 보호 기능의 방해 또는 간섭을 현저히 감소시킨다.
- <33> 본 발명은 일부 양태에서 유체 수송 또는 공정 장치의 내부 또는 외부 표면 상에 1종 이상의 금속 산화물을 형성하는 것에 관한 것이다. 1종 이상의 금속 산화물은 (1) 1종 이상의 금속 화합물을 표면에 배치하고 (2) 1종 이상의 금속 화합물 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환하여 표면에 형성할 수 있다. 본 발명에 유용한 금속 화합물은 하나 이상의 금속 원자 및 하나 이상의 산소 원자를 함유한다. 유용한 금속 화합물의 비제한적 예는 금속 카르복실레이트, 금속 알콕사이드 및 금속 β -디케토네이트를 포함한다. 금속 화합물의 전환은 매우 다양한 방법, 예를 들어, 금속 화합물 주변 환경의 가열, 금속 화합물 아래의 기관의 가열, 금속 화합물 자체의 가열, 또는 상기 셋의 조합에 의해 달성할 수 있다. 다른 실시양태에서, 금속 화합물의 전환은 촉매작용에 의해 달성할 수 있다.
- <34> 본 발명의 일부 실시양태는 적어도 부분적으로 시스템을 조립하고, 1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고, 적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상에 1종 이상의 금속 산화물을 형성하기 위한 방법을 제공한다. 다른 실시양태에서, 유체 가공 또는 수송 시스템은 시스템의 하나 이상의 표면 상에 1종 이상의 금속 산화물 코팅을 형성하기 전에 실질적으로 조립된다. 또 다른 실시양태에서, 유체 가공 또는 수송 시스템은 시스템의 하나 이상의 표면 상에 1종 이상의 금속 산화물 코팅을 형성하기 전에 완전히 조립된다.
- <35> 일부 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 카르복실산의 1종 이상의 금속 염을 포함하는 금속 화합물 조성물을 표면에 적용하고, 적용된 금속 화합물 조성물을 가지는 표면을 금속 염 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상에 1종 이상의 금속 산화물을 형성하기 위한 방법에 관한 것이다.
- <36> 일부 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 금속 알콕사이드를 포함하는 금속 화합물 조성물을 표면에 적용하고, 적용된 금속 화합물 조성물을 가지는 표면을 금속 알콕사이드 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상에 1종 이상의 금속 산화물을 형성하기 위한 방법에 관한 것이다.
- <37> 일부 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 금속 β -디케토네이트를 포함하는 금속 화합물 조성물을 표면에 적용하고, 적용된 금속 화합물 조성물을 가지는 표면을 금속 β -디케토네이트 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상에 1종 이상의 금속 산화물을 형성하기 위한 방법에 관한 것이다.
- <38> 추가 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 희토류 금속 화합물 및 1종 이상의 전이 금속 화합물을 포함하는 금속 화합물 조성물을 표면에 적용하고, 적용된 금속 화합물 조성물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상에 1종 이상의 금속 산화물을 형성하기 위한 방법에 관한 것이다.
- <39> 추가 실시양태에서, 본 발명은
- <40> 용매 중 1종 이상의 희토류 금속 화합물 및 1종 이상의 전이 금속 화합물의 용액을 포함하는 액체 금속 화합물 조성물을 표면에 적용하고,
- <41> 적용된 액체 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬

가열된 환경에 노출시켜 표면 상에 금속 산화물을 형성하는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상에 1종 이상의 금속 산화물을 형성하기 위한 방법에 관한 것이다.

- <42> 일부 실시양태에서, 금속 산화물 코팅은 결정질, 나노결정질, 비결정질, 박막 또는 확산, 또는 상기 중 임의의 것의 조합일 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물 코팅은 본 발명의 일부 실시양태에서 나노결정질 및 비결정질 영역을 모두 함유하는 박막을 포함할 수 있다.
- <43> 다른 실시양태에서, 본 발명은
- <44> 용매 중 카르복실산의 1종 이상의 희토류 금속 염 및 카르복실산의 1종 이상의 전이 금속 염의 용액을 포함하는 액체 금속 카르복실레이트 조성물을 표면에 적용하고,
- <45> 적용된 액체 금속 카르복실레이트 조성물을 가지는 표면을 금속 카르보네이트 중 적어도 일부를 금속 산화물로 전환시킬 가열된 환경에 노출시켜, 표면 상에 나노결정질 코팅의 박막을 형성하는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템의 내부 표면 상에 산화성 코팅을 형성하기 위한 방법에 관한 것이다.
- <46> 일부 실시양태에서, 본 발명은
- <47> 용매 중 지르코늄 카르복실레이트 및 카르복실산의 1종 이상의 전이 금속 염의 용액을 포함하는 액체 금속 카르복실레이트 조성물을 표면에 적용하고,
- <48> 적용된 액체 금속 카르복실레이트 조성물을 가지는 표면을 금속 카르복실레이트 중 적어도 일부를 금속 산화물로 전환시킬 가열된 환경에 노출시켜, 표면 상에 나노결정질 코팅의 박막을 형성하는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템의 내부 표면 상에 산화성 코팅을 형성하기 위한 방법에 관한 것이다.
- <49> 추가 실시양태에서, 본 발명의 방법은 에탄올 중 유기실록산-실리카의 용액을 형성된 산화물 코팅 위에 적용하고 코팅된 기관을 유기-규소 결합의 분해 없이 휘발성 성분을 용액으로부터 제거할 환경에 노출시키는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 이 단계는 1회 이상 반복될 수 있다.
- <50> 본 발명의 다양한 코팅은 일부 실시양태에서
- <51> (a) 용매 중 1종 이상의 희토류 금속 화합물 및 1종 이상의 전이 금속 화합물의 용액을 포함하는 액체 금속 화합물 조성물을 기관에 적용하고,
- <52> (b) 적용된 액체 금속 화합물 조성물을 가지는 기관을 금속 화합물 중 적어도 일부를 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시켜, 기관 상에 산화성 코팅을 형성하는 것을 포함하는 기관 상에 산화성 코팅을 형성하는 방법에 의해 형성된다.
- <53> 다른 실시양태에서, 본 발명은 2종 이상의 희토류 금속 산화물 및 1종 이상의 전이 금속 산화물을 함유하는 금속 산화물 코팅 (및 이로 코팅된 물품)에 관한 것이다. 본 발명의 추가 실시양태는 세리아, 제2 희토류 금속 산화물 및 전이 금속 산화물을 함유하는 금속 산화물 코팅 (및 이로 코팅된 물품)에 관한 것이다. 일부 실시양태는 이트리아, 지르코니아 및 제2 희토류 금속 산화물을 함유하는 금속 산화물 코팅 (및 이로 코팅된 물품)에 관한 것이다. 일부 경우, 제2 희토류 금속 산화물은 백금 또는 다른 공지된 촉매 원소를 포함할 수 있다.
- <54> 촉매 표면의 경우, 이 방법은 촉매의 벌크 양을 감소시켜 비용 절감을 허용한다. 이는 또한 혼합물로서 또는 본질적으로 다른 층에 적용하고자 하는 보다 매우 다양한 촉매가 정확하게 목표한 결과를 달성하는 것을 허용한다.
- <55> 따라서, 본 발명의 일부 실시양태는 화학적, 열적, 이온적 또는 전자적 열화로부터의 공격에 대한 예방을 수행하기 위해 선택 표면 상에 보호용 금속 산화물 코팅을 생성한다. 일부 실시양태의 금속 산화물 코팅은 섬유의 성장, 수화물 결정의 형성을 방지하고, 일반적으로 밀폐 시스템의 성공적인 운전을 차단하거나 간섭하거나 또는 오염시키는 임의의 물질의 성장에 대한 예방으로서 작용한다.
- <56> 따라서, 본 발명의 일부 실시양태는 1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고, 적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 오염에 대해 내성인 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면의 오염을 감소시키거나 방지하기 위한 방법을 제공한다.
- <57> 본 발명의 다른 실시양태는 1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고, 적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 오염에 대해 내성인 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출

시키는 것을 포함하는, 감지기 또는 그의 성분의 표면의 오염을 감소시키거나 방지하기 위한 방법을 제공한다.

- <58> 본 발명의 일부 실시양태는 1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고, 적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 코크스 축적에 대해 내성인 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상에 코크스 축적을 감소시키거나 방지하기 위한 방법을 제공한다.
- <59> 본 발명의 다른 실시양태는 1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고, 적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 부식성 공격에 대해 내성인 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 표면 상에 부식성 공격을 감소시키거나 방지하기 위한 방법을 제공한다.
- <60> 또 다른 실시양태는 1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고, 적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 연소 축적에 대해 내성인 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 화염-가열된 표면 상에 연소 축적을 감소시키거나 방지하기 위한 방법을 제공한다.
- <61> 추가 실시양태는 1종 이상의 금속 화합물을 표면에 적용하고, 적용된 1종 이상의 금속 화합물을 가지는 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 오염에 대해 내성인 1종 이상의 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키는 것을 포함하는, 연소 엔진 시스템 또는 그의 성분의 하나 이상의 금속 표면의 오염을 감소시키거나 방지하기 위한 방법을 제공한다.
- <62> 본 발명의 일부 실시양태는 지르코니아- 또는 세륨-기재 물질의 나노결정질 그레인(grain) 구조의 생성을 통한 향상된 내부식성 표면 처리, 또는 화학적, 열적 또는 갈바닉 공격으로부터 기관의 단리를 수행하는 나노결정질 미세구조로의 다른 원소 조성물의 표면 처리를 제공한다.
- <63> 추가 실시양태는 기관 상에 나노결정질 미세구조를 가지는, 지르코니아- 또는 세리아-기재 세라믹 물질의 유용한 코팅을 형성하기 위한 저비용 수단을 제공한다.
- <64> 기법의 일부 실시양태는 기관 표면 및 공정 유체 스트림으로 들어가거나 또는 그로부터 나오는 전자 또는 이온의 유동을 억제하여 전기화학적 부식을 방지할 것이다.
- <65> 본 발명의 추가 실시양태는 열 응력으로 인한 크래킹을 일으키지 않는 조밀한 금속 산화물 코팅을 생성한다.
- <66> 일부 실시양태는 그의 제조 방법으로 인한 크래킹을 일으키지 않는 금속 산화물 코팅을 생성한다.
- <67> 추가 실시양태에서, 1종 이상의 금속 산화물 코팅은 약 100x 내지 약 1000x 배율에서 틈 또는 구멍 없이 균일하게 나타난다.
- <68> 일부 실시양태는 오직 1종의 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물 코팅을 제공한다. 다른 실시양태는 오직 2종의 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물 코팅을 제공한다. 또 다른 실시양태는 오직 3종의 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물 코팅을 제공한다. 또 다른 실시양태는 4종 이상의 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물 코팅을 제공한다.
- <69> 본 발명은, 일부 경우, 또한 화학적, 열적 및/또는 갈바닉 공격으로부터 표면의 보호를 수행하는 금속 산화물 코팅의 생성을 위한 저비용 방법을 제공한다. 본 발명은 몇몇의 실시양태에서 또한 고온 주기의 손상을 필요로 하지 않는 공정을 사용하여 선택된 표면에 선택된 화학 성분을 확산시키기 위한 수단을 제공한다.
- <70> 본 발명의 또 다른 실시양태는 물 중에 용해된 염 또는 다른 불순물이 있거나 없는 수성 환경에서 이러한 기관이 부식되려는 경향을 가질 때, 금속 산화물 코팅 위에 유기실록산-실리카의 내부식성 코팅을 제공하여 기관에 연장된 유용성을 부여한다.
- <71> 본 발명의 추가 실시양태는 단접 영역, 플랜지형 접합 등을 포함하는 선택 공정에 노출되는 모든 표면 상에 예방적 코팅을 제공하는, 조립된 후 폐쇄된 시스템의 내부에 금속 산화물 코팅을 형성하기 위한 수단을 제공한다. 추가 실시양태는 1종 이상의 금속 산화물 코팅을 포함하는 하나 이상의 표면을 포함하며 큰 크기를 가지는 유체 가공 또는 수송 시스템을 제공한다.
- <72> 본 발명의 일부 실시양태는 본래 제조 위치에서 예를 들어 파이프 또는 열 교환기로의 조립 전에 금속 산화물 코팅이 공정 시스템의 성분 상에 형성되도록 실행할 수 있다. 이 방식으로, 금속 산화물의 벌크 코팅을 상기

실시양태에서 보다 자동화된 방식으로 형성하여, 시스템의 내부의 대부분에 걸쳐 적용범위를 제공하면서 감소되었으나 선택된 수준의 표면 열화에 대한 보호를 여전히 제공한다 (즉, 일부 적용에 적합할 수 있는 비코팅된 내부(in-field) 단점 영역을 남길 수 있다). 다른 실시양태에서, 열화에 대한 표면 보호, 촉매 활성화, 또는 이들의 조합을 위한 것이든 아니든, 시스템 내의 특정 표면만을 원하는 성능을 위해 코팅할 수 있다.

<73> 따라서, 본 발명의 추가 실시양태는 1종 이상의 금속 산화물을 포함하는, 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그 의 성분의 표면을 제공하기 위해 개조할 수 있는 제작 물품을 제공한다. 상기 실시양태 중 일부에서, 1종 이상의 금속 산화물 중 적어도 일부가 확산된 코팅에 존재한다.

<74> 본 발명의 추가 양태, 특징 및 장점은 이어지는 바람직한 실시양태의 도면 및 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

산업상 이용 가능성

<237> 상기 기재한 바와 같이, 본 발명의 방법을 사용하여 유체 수송 또는 가공 시스템의 내부 표면에 예방적 코팅을 제공할 수 있고, 이는 파이프라인 및 가공 장비에서 탄소 오염, 부식 및 수소 취화가 특히 문제인 석유 및 천연 가스 산업에서의 유체 수송 또는 가공 시스템의 영역에서 특정 유용성을 가진다. 예를 들어, 세리아, 또는 이트리아-안정화된 지르코니아 또는 세리아와 지르코니아의 조합을 가지는 코팅은 대략 570℃의 온도에서 석유 또는 다른 탄화수소에 노출된 강철 표면 상의 탄소 오염을 현저히 감소시켜, 사실상 임의의 효과적이거나 측정가능한 탄소 침착에 대한 보호를 제공할 것이다. 유사한 조건에 노출된 비코팅 강철 표면은 공급 18개월 후 세정을 필요로 할 만큼 탄소로 충분히 오염된다. 탄소 오염의 역제는 900℃만큼 높은 온도에서 석유 또는 다른 탄화수소에의 노출 동안 일어난다. 오염의 유사한 개선은 천연 가스를 가공하기 위해 사용되는 유체 가공 시스템에서 일어날 것이다.

<238> 탄소 오염에 대한 보호 이외에, 본 발명의 방법은 다양한 실시양태에서 화학적 또는 탄화수소 가공 운전과 종종 마주치는 다른 오염 및 부식 문제에 대한 보호를 제공한다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 일부 실시양태에서 수소의 금속 기관으로의 침입에 대한 부분적 또는 완전한 방벽을 제공하여, 상기 공지된 메커니즘을 통해 표면 및 기관 열화를 감소시킨다. 특히, 본 발명의 방법은 추가 실시양태에서 부식성 공격에 대한 효과적인 방벽을 제공한다. 또 다른 실시양태에서, 생성된 코팅이 공정 장비의 물질 (전형적으로 금속, 예컨대 철 또는 강철)과 환경 (예를 들어, 조질 오일, 크래킹된 탄화수소 또는 천연 가스 스트림) 사이에 효과적인 방벽을 제공하기 때문에, 금속과 공정 스트림 사이의 전기화학적 및 다른 반응은 효과적으로 감소되거나 방지된다. 이는 강철의 단점에 수반되는 고온이 크롬 (스테인리스 강철 내의 일차 부동화 원소)을 그레인 경계로 이동시켜, 부식성 공격을 야기할 수 있는 높은 Cr과 낮은 Cr 영역 사이의 갈바닉 쌍을 형성하는 스테인리스 강철 파이프 시스템에 특히 중요하다. 본 발명의 방법이 일부 실시양태에서 단점이 형성된 (그리고 임의의 고온 손상이 일어남) 후 코팅의 적용을 허용하기 때문에, 단점에 인접한 시스템 영역은 가공되는 유체의 잠재적 부식성 환경에의 노출로부터 격리된다.

<239> 특정 유형의 단점, 갈바닉 부식 및 보다 중요하게는 황화수소 (종종 석유 및 천연 가스 공정 스트림에서 발견됨)에의 노출은 수소를 금속 공정 장비의 결정 격자에 도입하여, 취화 및 크래킹을 야기할 수 있다. 본 발명의 방법은 금속의 공정 스트림에 함유된 임의의 수소 또는 황화수소에의 금속의 노출을 방지하여 본 발명의 특정 실시양태에서 상기 형태의 공격을 감소시키거나 제거할 수 있다.

<240> 다른 시스템을 마찬가지로 다양한 형태의 오염로부터 보호할 수 있다. 본 발명의 다양한 실시양태에 따라 보호될 수 있는 열 교환기는 임의의 종류의 열 교환기를 포함한다. 공지된 열 교환기는, 예를 들어, 기체 사이, 기체와 액체 사이, 액체 사이, 액체와 고체 사이 및 기체와 고체 사이의 가열 또는 냉각 목적을 위해서든지 열 에너지를 전달한다. 2상, 반고체, 페이스트 및 슬러리 시스템을 위한 열 교환기가 또한 공지되어 있다. 열 교환기는, 예를 들어, 정유 공장 가열 유닛, 냉각 탑, 자동차 라디에이터, HVAC 시스템, 예컨대 공기 조절기, 태양 탑, 지열 수확기, 냉동 유닛 등을 포함한다.

<241> 본 발명에 따른 오염로부터 보호할 수 있는 물질은 금속 산화물의 보호 코팅을 수용할 수 있는 임의의 물질을 포함한다. 이러한 물질은, 예를 들어, 금속, 세라믹, 유리 및 서멧, 및 금속 카르복실레이트를 금속 산화물로 전환시키기 위한 공정 조건을 견딜 수 있는 복합체 및 중합체를 포함한다. 보호할 수 있는 금속은 실질적으로 순수한 금속, 합금 및 강철, 예를 들어, 저합금 강철, 탄소 강철, 스테인리스 강철, 300 계열 스테인리스 강철, 400 계열 스테인리스 강철, 니켈 기재 합금, 고-크롬 강철 및 고-몰리브데넘 강철을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

<242> 본 발명에 따라 보호할 수 있는 산업용 및 상업용 제품은 제한되지 않는다. 석유 정제소; 석유화학적 가공; 석유 수송 및 저장, 예컨대 파이프라인, 오일 탱커, 연료 수송 수단 및 주유소 연료 탱크 및 펌프; 감지기; 산업적 화학물질 제조, 저장 및 수송; 연료 시스템, 윤활 시스템, 라디에이터, 공기 가열기 및 냉각기, 브레이크 시스템, 파워 스티어링(power steering), 변속기 및 유사한 수력 시스템을 포함하는 자동차 유체 시스템; 연료 시스템 및 수력 시스템을 포함하는 비행 및 항공 유체 저장 및 수송 시스템; 및 식품 및 유제품 가공 시스템; 특히 연소 엔진, 터빈 엔진 및 로켓 엔진이 본 발명으로부터 이익을 얻을 수 있다.

실시예

<243> 실시예 1

<244> 5개의 경면-마감(mirror-finish) SS304 강철 (맥마스터-카르(McMaster-Carr)) 2" x 2" 쿠폰을 개별적으로 "비코팅," "지르콘," "유리," "YSZ" 및 "점토"로 나타내었다. 상기 조성물은 본 발명의 방식으로 자연계 및 산업에 공지된 동일한 이름을 갖는 화학적 및 열적 비활성 물질을 모사하였다. 넓은 범위의 유사한 물질이 본 발명의 실시양태로서 사용하고자 하는 추가 조성물을 제한할 수 있다. "비코팅" 쿠폰은 코팅 없이 주어져 대조군으로서 기능하였다. 각각의 다른 쿠폰들은 한 면에 본 발명의 실시양태에 따라 하기 조성물로 코팅하였다:

<245> 지르콘: 지르코늄 2-에틸헥사노에이트 (최종 조성물의 28 중량%, 알파-에이서), 규소 2-에틸헥사노에이트 (33.5 중량%, 알파-에이서) 및 크롬 2-에틸헥사노에이트 (1 중량%, 알파-에이서)를 2-에틸헥산산 (37.5 중량% 알파-에이서)에 혼합하고, 조성물을 강철 기판 상에 스핀-코팅하였다.

<246> 유리: 규소 2-에틸헥사노에이트 (74 중량%, 알파-에이서), 나트륨 2-에틸헥사노에이트 (5.2 중량%, 알파-에이서), 칼슘 2-에틸헥사노에이트 (11 중량%, 알파-에이서) 및 크롬 2-에틸헥사노에이트 (1.4 중량%, 알파-에이서)를 2-에틸헥산산 (8.4 중량%, 알파-에이서)에 혼합하고, 조성물을 강철 기판 상에 스핀-코팅하였다.

<247> YSZ: 이트륨 2-에틸헥사노에이트 분말 (2.4 중량%, 알파-에이서)을 75 내지 80℃에서 1시간 동안 교반하면서 2-에틸헥산산 (60 중량%, 알파-에이서)에 용해시켰다. 조성물이 실온으로 냉각되면, 지르코늄 2-에틸헥사노에이트 (36.6 중량%, 알파-에이서) 및 크롬 2-에틸헥사노에이트 (1 중량%, 알파-에이서)를 혼합하여 넣었다. 조성물을 강철 기판 상에 스핀-코팅하였다.

<248> 점토: 알루미늄 2-에틸헥사노에이트 (15 중량%, 알파-에이서), 규소 2-에틸헥사노에이트 (45 중량%, 알파-에이서) 및 크롬 2-에틸헥사노에이트 (2 중량%, 알파-에이서)를 2-에틸헥산산에 혼합하여 넣었다. 이 조성물은 조성물의 점도 때문에 기판 상에 수작업으로 브러싱하였다. 조성물은 공기 중의 수분과 명백히 반응하였고 고화되기 시작하여 적용이 어려워졌다.

<249> 코팅된 강철 쿠폰은 진공 오븐에 배치하고 약 20 내지 60 밀리토르로 탈기하였다. 쿠폰을 450℃로 가열한 후, 실온으로 냉각시켰다. 침착 및 가열 공정을 반복하여 각 쿠폰 상에 적절한 조성물의 8개의 코팅을 적용하였다.

<250> 각 코팅된 쿠폰을 쿠폰의 코팅된 부분에 클램핑된 유리 실린더 (1" 내부 직경 x 1.125" 길이)를 가지는 시험 셀로 조립하였다. 고무 개스킷에 의해 유리 실린더와 쿠폰 사이에 밀봉을 형성하였다. 왕수를 HNO₃ (1 부피부, 70%, 원료 # 33260, 알파-에이서) 및 HCl (3 부피부, ~37%, 원료 # 33257, 알파-에이서)로부터 제조하고, 유리 실린더에 붓고, 1시간 동안 쿠폰과 접촉하게 하였다. 이어서, 쿠폰을 제거하고, 행구고, 촬영하였다. 시험 쿠폰의 사진은 도 2 내지 6에 나타내었다.

<251> 귀금속, 예컨대 금 및 백금을 용해시키는 것은 공지되어 있기 때문에 소위 왕수는 비코팅 스테인리스 강철 쿠폰을 심하게 에칭하였다 (도 2 참조). 반대로, 지르콘 쿠폰은 대부분 에칭되지 않은 채로 남아있고, 단지 작은 얼룩만을 나타내었다 (도 3 참조). 유리 쿠폰도 또한 대부분 에칭되지 않은 채로 남아있고, 옅은 금흔 것 같은 특징을 나타내었다 (도 4 참조). YSZ 쿠폰은 현저한 에칭을 나타내었다 (도 5 참조). 점토 쿠폰도 비코팅 쿠폰보단 덜 심하지만 에칭을 나타내었다 (도 6 참조).

<252> 0은 심한 에칭을 나타내고 10은 완전한 보호를 나타내는, 0 내지 10의 척도로, 코팅은 하기 성능을 나타내었다:

쿠폰	성능
비코팅	0
지르콘	8
유리	7-8

YSZ	0-1
점토	0-1

- <254> 왕수에 노출 전 100x 내지 1000x의 배율에서의 지르콘 및 유리 쿠폰의 관측은 균일한 비다공성인 주로 비결정질 코팅을 나타내었다. 동일한 배율에서 YSZ 쿠폰의 관측은 결정질 구조를 가지는 표면 코팅을 나타내었다. 점토 쿠폰의 관측은 습도-축매화 반응 및 조숙한 고화로 인한 듯한 울퉁불퉁한 적용범위를 나타내었다. 수분 및/또는 산소-무함유 환경에서의 점토 조성물의 제조 및 적용은 점토 코팅의 특성 및 성능을 개선할 수 있었다.
- <255> 상기 결과는 본 발명에 따라 제조된 코팅에 의한 고도의 부식성 환경에서의 강철 기관의 보호를 증명한다. 상기 결과는 또한 금속 산화물 코팅이 주어진 환경에서 어떻게 기능할 것인지를 평가하는 금속 산화물 코팅을 시험하기 위한 용이한 실험을 증명한다.
- <256> 유사한 실험을 다른 환경에서 수행하여 금속 산화물 코팅이 그 환경에서 어떻게 기능할 것인지를 측정할 수 있다. 당업자는 왕수에 대해 잘 기능하지 않은 조성물이 다른 환경에서는 잘 기능할 수 있음을 인지할 것이다. 예를 들어, YSZ 코팅은 코크스 축적을 감소시키거나 방지할 수 있다. 또한, 조성물의 성능은 적용 및 전환 조건에 부분적으로 좌우된다. 예를 들어, 점토 조성물은 상기 논의된 바와 같이 적합한 환경에서 적용되고 전환 될 경우 잘 기능할 것이라고 예상된다.
- <257> 실시예 2
- <258> 도 7은 이트리아/지르코니아 조성물 (102)의 8개 코트를 가지는 스테인리스 강철 SS304 기관 (104)의 10,000x 배율에서의 TEM 현미경 사진을 나타낸다. 이 도면은 확산된 코팅, 라벨링된 산화물-기관 사이층 (106)을 나타낸다. 이 실시예에서, 확산된 코팅은 약 10 nm 두께이다. TEM은 또한 이트리아/지르코니아의 나노결정질 특성을 나타내는 결정 면을 나타낸다.
- <259> 실시예 3
- <260> 석유 분별 증류 컬럼을 위한 보일러의 내부 오일-접촉 표면을 세정한 후 2-에틸헥산산 (777 g) 중에 세륨(III) 2-에틸헥사노에이트 (203 g; 모든 중량은 최종 생성물의 킬로그램당임), 크롬(III) 아세틸아세토네이트 (10.1 g) 및 산화세륨(IV) 나노입자 (10.0 g, 10 내지 20 nm, 알드리치)를 함유하는 잘-교반된 실온 조성물로 플러싱하고, 조성물을 보일러로부터 배수하였다. 500℃의 스팀으로 보통의 방식으로 30분 동안 보일러를 가열한 후, 보일러를 냉각시켰다. 산화크롬에 의해 안정화된 실질적으로 비다공성 산화세륨 코팅이 보일러의 오일-접촉 표면 상에 형성되었다.
- <261> 실시예 4
- <262> 에탄올-포화 질소 분위기하에, 우유 저온 살균기의 세정된 우유-접촉 표면을 에탄올 중 티타늄(IV) 에톡사이드 (500 g, 20% Ti, 알드리치) 및 무수 에탄올 (500 g)을 함유하는 잘-교반된 조성물로 플러싱하고, 조성물을 배수하였다. 450℃로 가열된 무수 질소를 50분 동안 저온 살균기를 통해 플러싱하고, 저온 살균기를 실온 질소 유동하에 냉각시켰다. 분석은 저온 살균기의 우유-접촉 표면 상의 이산화티타늄 코팅을 나타내었다.
- <263> 실시예 5
- <264> 깨끗한 자동차 배기 매니폴드를 지르코늄(IV) 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 (459 g), 이트륨(III) 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 (72.9 g) 및 헥산 (1 kg까지)을 함유하는 제1 조성물을 함유하는 교반된조에 침지시켜 조성물이 표면 내부 및 외부에 접촉하게 하였다. 임의로는, 개구부를 막아 제1 조성물이 내부 표면과 접촉하지 않도록 하였다. 매니폴드를 조성물로부터 제거하고, 헤파시키고, 회전시켜 과량의 조성물이조에 적하되게 하였다. 마이크로파 방사로 외부 표면을 10분 동안 조사하고, 이트리아-안정화된 지르코니아 코팅을 매니폴드의 외부 상에 형성하였다. 매니폴드의 배기-접촉 표면을 지르코늄(IV) 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 (459 g), 이트륨(III) 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 (72.9 g), 백금(II) 아세틸아세토네이트 (1.01 g) 및 헥산 (1 kg까지)을 함유하는 제2 조성물로 플러싱하고, 조성물을 매니폴드로부터 배수하였다. 450℃로 가열된 아르곤 기체를 매니폴드의 내부에 30분 동안 통과시켰다. 이어서, 350℃로 가열된 7% 수소를 함유하는 아르곤 기체를 30분 동안 매니폴드의 내부에 통과시켰다. 이트리아-안정화된 지르코니아 코팅이 매니폴드의 내부 표면 상에 형성될 것이다. 내부 표면은 또한 백금 금속 자리를 함유하여 부분적으로-연소된 탄화수소 연료의 산화를 촉매화할 것이다. 또한, 이트리아-안정화된 지르코니아 코팅이 형성되어 매니폴드의 외부부를 부식으로부터 보호할 것이다. 임의로는, 매니폴드를 실온으로 냉각시킨 후 당분간 액체 질소 조

에 천천히 집어넣을 수 있다.

- <265> 미리 언급한 바와 같이, 본 발명의 상세한 실시양태를 본원에 개시하였지만, 기재된 실시양태는 다양한 형태로 구현될 수 있는 본 발명의 단지 예시적인 것이라고 여겨질 것이다. 당업자에 의해 이해될 것인 많은 변형 및 다양한 변경이 본 발명의 교시, 정신 및 의도한 범위로 부터 벗어나지 않고 하기 청구한 바와 같이 본 발명의 의도한 범위 내에 있음이 이해될 것이다. 또한, 다양한 실시양태의 상술한 설명은 반드시 배제를 내포하진 않는다. 예를 들어, "일부" 실시양태는 본 발명의 범위 내의 "다른" 및 "추가" 실시양태의 전부 또는 일부를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <75> 도 1은 파이프를 통한 유동을 제한하는 결정질 성장을 나타내는 비처리 파이프의 단면의 사진을 나타낸다.
- <76> 도 2는 비처리 강철 쿠폰의 왕수(Aqua Regia)에 1시간 노출 후 사진을 나타낸다.
- <77> 도 3은 "지르콘"으로 코팅한 강철 쿠폰의 왕수에 1시간 노출 후 사진을 나타낸다.
- <78> 도 4는 "유리"로 코팅한 강철 쿠폰의 왕수에 1시간 노출 후 사진을 나타낸다.
- <79> 도 5는 "YSZ"로 코팅한 강철 쿠폰의 왕수에 1시간 노출 후 사진을 나타낸다.
- <80> 도 6은 "점토"로 코팅한 강철 쿠폰의 왕수에 1시간 노출 후 사진을 나타낸다.
- <81> 도 7은 단면에 Y/Zr 산화물 코팅을 가지는 강철 기관의 10,000x 배율로의 TEM 현미경사진을 나타낸다.
- <82> 본원에 사용되는 "희토류 금속"이라는 용어는 란타늄을 포함하는 주기율 표의 란타늄 계열 내의 금속을 포함한다. "전이 금속"이라는 용어는 주기율표의 3족 내지 12족 내의 금속을 포함한다 (그러나 희토류 금속은 배제한다). 특히 상기 용어들과 관련하여 사용되는 "금속 산화물"이라는 용어는 자연적으로 일어나든지 아니든지에 관계없이 금속으로부터 형성되거나 제조될 수 있는 임의의 산화물을 포함한다. 본 발명의 금속 산화물의 "금속" 원자는 순수한 형태로 금속성 상을 용이하게 형성하는 원소들로 반드시 제한되지는 않는다. "금속 화합물"은 하나 이상의 금속 원자 및 하나 이상의 산소 원자를 포함하는 분자와 같은 물질을 포함한다. 금속 화합물은 적합한 양의 시간 동안 적합한 환경에 노출시켜 금속 산화물로 전환시킬 수 있다.
- <83> 본원에 사용되는 "상 침착"이라는 용어는 기관 상의 임의의 코팅 공정에 이어, 기관 및/또는 코팅 물질을 코팅 물질, 코팅 물질의 하나 이상의 성분 내에, 또는 기관 자체의 상 변화를 유발하는 환경에 노출시키는 것을 포함한다. 상 변화는 예를 들어 유체에서 고체로, 또는 하나의 결정 상에서 다른 결정 상으로, 또는 비결정질에서 결정질로 또는 그 반대로의 변화와 같은 물리적 상 변화일 수 있다. "제공하도록 개조가능한"은 이용가능하게 하는 능력을 나타낸다. 예를 들어, "유체 가공 또는 수송 시스템 내의 표면이 제공되도록 개조가능한 물품"은 제작, 구성 및/또는 조립 단계를 사용하여 이러한 시스템으로 조립되거나 조립될 수 있는 표면을 가지는 파이프와 같은 물품이다.
- <84> 본원에 사용되는 알킬이라는 용어는 전형적으로 C₁ 내지 C₂₄의 포화 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소, 또는 이들의 조합을 나타내고, 구체적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-펜틸, 시클로펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 이소헥실, 시클로헥실, 3-메틸펜틸, 2,2-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실을 포함한다.
- <85> 본원에 사용되는 알콕시라는 용어는 전형적으로 C₁ 내지 C₂₄의 포화 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소, 또는 이들의 조합을 나타내고, 구체적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-펜틸, 시클로펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 이소헥실, 시클로헥실, 3-메틸펜틸, 2,2-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실을 포함하며, 상기 탄화수소는 또 다른 원자 또는 분자에 결합될 수 있거나 결합된 단일-결합된 산소 원자를 함유한다.
- <86> 본원에 사용되는 알케닐 및 알키닐이라는 용어는 각각 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합이 있는 C₁ 내지 C₂₄ 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소를 나타낸다.
- <87> 본원에 사용되는 아릴 또는 방향족이라는 용어는 고리에 대한 공액 이중 결합을 가지는 5원 내지 12원 모노시클릭 또는 비시클릭 탄화수소 고리 분자를 나타낸다. 고리는 비치환되거나 또는 하나 이상의 동일하거나 상이한 독립적으로 선택된 치환기를 가져 치환될 수 있으며, 치환기는 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 히드록실 및 아

미노 라디칼, 및 할로젠 원자로부터 독립적으로 선택된다. 아릴은, 예를 들어, 비치환된 또는 치환된 페닐 및 비치환된 또는 치환된 나프틸을 포함한다.

<88> 본원에 사용되는 헤테로아릴이라는 용어는 고리의 원소로서 O, N, P 및 S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 가지는 5원 내지 12원 모노시클릭 또는 비시클릭 방향족 탄화수소 고리 분자를 나타내고, 고리는 비치환되거나 알킬, 알케닐, 알키닐, 히드록실, 알콕시, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 티올, 알킬티오, =O, =NH, =PH, =S, 및 할로젠 원자로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 동일하거나 상이한 치환기로 치환된다.

<89> 탄화수소라는 용어는 탄소 및 수소를 함유하는 분자를 나타낸다.

<90> 예를 들어 셋 이상의 치환기를 기재할 때 "동일하거나 상이한"은 (a) 모든 치환기가 동일하고, (b) 모든 치환기가 상이하고, (c) 일부 치환기가 동일하나 다른 치환기와 상이한 조합들을 나타낸다.

<91> 금속 산화물을 형성하기 위한 적합한 금속 화합물 전구체는 하나 이상의 금속 원자 및 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 분자와 같은 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 금속 산화물을 형성하는 금속 화합물은 금속 카르복실레이트, 금속 알콕사이드 및 금속 β-디케토네이트를 포함한다.

<92> A. 금속 카르복실레이트

<93> 본 발명에 유용한 카르복실산의 금속 염은 당업계에 공지된 방법에 따라 임의의 적합한 카르복실산으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 부다라긴(Budaragin)의 미국 특허 제5,952,769호는 특히 컬럼 5 내지 6에서 적합한 카르복실산 및 카르복실산의 금속 염의 제조 방법을 개시한다. 미국 특허 제5,952,769호의 개시는 본원에 참고로 인용한다. 일부 실시양태에서, 금속 카르복실레이트는 2-헥산산의 금속 염으로부터 선택할 수 있다. 또한, 적합한 금속 카르복실레이트는 화합물질 공급사로부터 구매할 수 있다. 예를 들어, 세륨(III) 2-에틸헥사노에이트, 마그네슘(II) 스테아레이트, 망간(II) 시클로헥산부티레이트 및 아연(II) 메타크릴레이트가 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 입수가 가능하다 (알드리치 카탈로그 2005-2006 참조). 추가 금속 카르복실레이트는 예를 들어 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파-에이사(Alfa-Aesar)로부터 입수가 가능하다.

<94> 금속 카르복실레이트 조성물은 본 발명의 일부 실시양태에서 1종 이상의 카르복실산의 1종 이상의 금속 염 ("금속 카르복실레이트")을 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 금속 카르복실레이트는 하나 이상의 금속 원자 및 하나 이상의 금속 원자에 결합된 하나 이상의 카르복실레이트 라디칼 -OC(O)R을 포함한다. 상기 언급한 바와 같이, 금속 카르복실레이트는 당업자에게 공지된 다양한 방법에 의해 제조할 수 있다. 금속 카르복실레이트의 제조를 위한 방법의 비제한적 예는 하기 반응식에 나타나있다:

<95> $n\text{RCOOH} + \text{Me} \rightarrow (\text{RCOO})_n\text{Me}^{n+} + 0.5n\text{H}_2$ (알칼리 토금속, 알칼리 금속 및 탈륨의 경우).

<96> $n\text{RCOOH} + \text{Me}^{n+}(\text{OH})_n \rightarrow (\text{RCOO})_n\text{Me}^{n+} + n\text{H}_2\text{O}$ (고체 수산화물을 가지는 사실상 모든 금속의 경우).

<97> $n\text{RCOOH} + \text{Me}^{n+}(\text{CO}_3)_{0.5n} \rightarrow (\text{RCOO})_n\text{Me}^{n+} + 0.5n\text{H}_2\text{O} + 0.5n\text{CO}_2$ (알칼리 토금속, 알칼리 금속 및 탈륨의 경우).

<98> $n\text{RCOOH} + \text{Me}^{n+}(\text{X})_{n/m} \rightarrow (\text{RCOO})_n\text{Me}^{n+} + n/m\text{H}_m\text{X}$ (고체 염을 가지는 사실상 모든 금속의 경우 사용가능한 액체 추출물).

<99> 상기 반응식에서, X는 음전하 m을 가지는 음이온, 예를 들어, 특히 할라이드 음이온, 설페이트 음이온, 카르보네이트 음이온, 포스페이트 음이온이고, n은 양의 정수이고, Me는 금속 원자를 나타낸다.

<100> 상기 반응식에서 R은 매우 다양한 라디칼로부터 선택할 수 있다. 금속 카르복실레이트의 제조에 사용하기에 적합한 카르복실산은 예를 들어 다음을 포함한다:

<101> 모노카르복실산:

<102> R이 수소 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 모노카르복실산, 예를 들어, HCOOH - 포름산, CH₃COOH - 아세트산, CH₃CH₂COOH - 프로피온산, CH₃CH₂CH₂COOH (C₄H₈O₂) - 부티르산, C₅H₁₀O₂ - 발레르산, C₆H₁₂O₂ - 카프로산, C₇H₁₄ - 에난트산; 또한, 카프릴산, 펠라르곤산, 운데칸산, 도데칸산, 트리데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산 및 노나데실산;

- <103> R이 분지형 탄화수소 라디칼인 모노카르복실산, 예를 들어, 고분지형 C₁₀ 구조로부터 유도된, 합성 포화 카르복실산 이성질체의 혼합물인 버사틱(VERSATIC) 10 (상품명)을 포함하여, (CH₃)₂CHCOOH - 이소부티르산, (CH₃)₂CHCH₂COOH - 3-메틸부타논산, (CH₃)₃CCOOH - 트리메틸아세트산;
- <104> R이 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 모노카르복실산, 예를 들어, CH₂=CHCOOH - 아크릴산, CH₃CH=CHCOOH - 크로톤산, CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH - 올레산, CH₃CH=CHCH=CHCOOH - 헥사-2,4-디엔산, (CH₃)₂C=CHCH₂CH₂C(CH₃)=CHCOOH - 3,7-디메틸옥타-2,6-디엔산, CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH - 리놀레산, 또한, 안젤산, 티글산 및 엘라이드산;
- <105> R이 하나 이상의 삼중 결합을 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 모노카르복실산, 예를 들어, CH≡CCOOH - 프로피올산, CH₃C≡CCOOH - 테트롤산, CH₃(CH₂)₄C≡CCOOH - 옥트-2-인산, 및 스테아롤산;
- <106> R이 하나 이상의 이중 결합 및 하나 이상의 삼중 결합을 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 모노카르복실산;
- <107> R이 하나 이상의 이중 결합 및 하나 이상의 삼중 결합 및 하나 이상의 아릴기를 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 모노카르복실산;
- <108> R이 하나의 히드록실 치환기를 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 모노히드록시모노카르복실산, 예를 들어, HOCH₂COOH - 글리콜산, CH₃CHOHCOOH - 락트산, C₆H₅CHOHCOOH - 아미그달산, 및 2-히드록시부티르산;
- <109> R이 2개의 히드록실 치환기를 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 디히드록시모노카르복실산, 예를 들어, (HO)₂CHCOOH - 2,2-디히드록시아세트산;
- <110> R이 각각 2개의 인접한 탄소 원자에 결합된 2개의 산소 원자를 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 디옥시카르복실산, 예를 들어, C₆H₃(OH)₂COOH - 디히드록시 벤조산, C₆H₂(CH₃)(OH)₂COOH - 오르셀린산; 또한, 카페산 및 피페르산;
- <111> R이 하나의 알데히드기를 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 알데히드-카르복실산, 예를 들어, CHOCOOH - 글리옥살산;
- <112> R이 하나 이상의 케톤기를 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 케토-카르복실산, 예를 들어, CH₃COCOOH - 피루브산, CH₃COCH₂COOH - 아세트아세트산 및 CH₃COCH₂CH₂COOH - 레볼린산;
- <113> R이 하나의 아릴 치환기를 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 모노방향족 카르복실산, 예를 들어, C₆H₅COOH - 벤조산, C₆H₅CH₂COOH - 페닐아세트산, C₆H₅CH(CH₃)COOH - 2-페닐프로판산, C₆H₅CH=CHCOOH - 3-페닐아크릴산 및 C₆H₅C≡CCOOH - 3-페닐프로피올산;
- <114> 다중카르복실산;
- <115> R이 하나의 카르복실산기를 함유하는 분지형 또는 비분지형 포화 탄화수소 라디칼인 포화 디카르복실산, 예를 들어, HOOC-COOH - 옥살산, HOOC-CH₂-COOH - 말론산, HOOC-(CH₂)₂-COOH - 석신산, HOOC-(CH₂)₃-COOH - 글루타르산, HOOC-(CH₂)₄-COOH - 아디프산; 또한, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 및 세바스산;
- <116> R이 하나의 카르복실산기 및 하나 이상의 탄소-탄소 다중 결합을 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 불포화 디카르복실산, 예를 들어, HOOC-CH=CH-COOH - 푸마르산; 또한, 말레산, 시트라콘산, 메사콘산 및 이타콘산;
- <117> R이 하나 이상의 아릴기 및 하나 이상의 카르복실산기를 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 다가 방향족 카르복실산, 예를 들어, C₆H₄(COOH)₂ - 프탈산 (이소프탈산, 테레프탈산) 및 C₆H₃(COOH)₃ - 벤질-트리카르복실산;
- <118> R이 하나 이상의 카르복실산기를 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 다가 포화 카르복실산, 예를 들어, 에틸렌 디아민 N,N'-디아세트산 및 에틸렌 디아민 테트라아세트산 (EDTA);
- <119> 다가 옥시산;

<120> R이 하나 이상의 히드록실 치환기 및 하나 이상의 카르복실산기를 함유하는 분지형 또는 비분지형 탄화수소 라디칼인 다가 옥시산, 예를 들어, HOOC-CHOH-COOH - 타르트론산, $\text{HOOC-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$ - 말산, $\text{HOOC-C(OH)=CH-COOH}$ - 옥살로아세트산, $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$ - 타르타르산 및 $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{COOH}$ - 시트르산.

<121> 일부 실시양태에서, 모노카르복실산은 하기 화학식 I을 가지는 1종 이상의 카르복실산을 포함한다:

화학식 I

<122> $\text{R--C(R'')(R')--COOH}$

<123> 상기 식에서,

<124> R은 H 또는 C_1 내지 C_{24} 알킬기로부터 선택되고,

<125> R' 및 R''은 각각 독립적으로 H 및 C_1 내지 C_{24} 알킬기로부터 선택되며,

<126> 여기서 R, R' 및 R''의 알킬기는 임의로 및 독립적으로 히드록시, 알콕시, 아미노 및 아릴 라디칼, 및 할로젠 원자로부터 선택된 동일하거나 상이한 하나 이상의 치환기로 치환된다.

<127> 일부 적합한 알파 분지형 카르복실산의 평균 분자량은 전형적으로 130 내지 420의 범위이다. 일부 실시양태에서, 카르복실산의 평균 분자량은 220 내지 270의 범위내이다. 카르복실산은 화학식 I의 삼차 및 사차 카르복실산의 혼합물일 수 있다. VIK 산도 마찬가지로 사용될 수 있다 (미국 특허 제5,952,769호의 컬럼 6, II. 12-51 참조).

<128> 단일 카르복실산 또는 카르복실산의 혼합물을 사용하여 금속 카르복실레이트 조성물을 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 카르복실산의 혼합물이 사용된다. 또한 다른 실시양태에서, 혼합물은 R이 H이고 R''이 C_2H_5 이고 R'이 C_4H_9 인 2-에틸헥산산을 함유한다. 일부 실시양태에서, 이 산은 혼합물 중 비점이 가장 낮은 산 성분이다. 금속 카르복실레이트의 혼합물을 사용할 경우, 혼합물은 더 넓은 증발 온도 범위를 가져, 혼합물의 증발 온도가 금속 카르복실레이트 분해 온도와 중복될 가능성을 높여, 고체 금속 산화물 코팅의 형성을 허용한다. 또한, 카르복실레이트의 혼합물의 사용 가능성은 개별 카르복실산의 정제의 필요성 및 비용을 피한다.

<129> B. 금속 알콕사이드

<130> 본 발명에 사용하기에 적합한 금속 알콕사이드는 하나 이상의 금속 원자 및 하나 이상의 금속 원자에 결합된 하나 이상의 알콕사이드 라디칼 -OR^2 를 포함한다. 이러한 금속 알콕사이드는 화학식 II의 것을 포함한다:

화학식 II

<131> $\text{M(OR}^2\text{)}_z$

<132> 상기 식에서, M은 원자가 z+의 금속 원자이고,

<133> z는 양의 정수, 예를 들어, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 및 8이고,

<134> R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고 비치환 및 치환된 알킬, 비치환 및 치환된 알케닐, 비치환 및 치환된 알키닐, 비치환 및 치환된 헤테로아릴 및 비치환 및 치환된 아릴 라디칼로부터 독립적으로 선택되며,

<135> 상기 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 헤테로아릴 및 아릴 라디칼은 할로젠, 히드록시, 알콕시, 아미노, 헤테로아릴 및 아릴 라디칼로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 동일하거나 상이한 치환기로 치환된다.

<136> 일부 실시양태에서, z는 2, 3 및 4로부터 선택된다.

<137> 금속 알콕사이드는 알파-에이서 및 미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 겔레스트, 인코포레이티드(Gelvest, Inc.)로부터 입수가 가능하다. 란탄족 알콕사이드, 예컨대 Ce, Nd, Eu, Dy 및 Er의 알콕사이드, 및 Al, Zr 및 특히 Hf의 알콕사이드는 일본 사이타마 소재의 코준도 케미컬 컴퍼니(Kojundo Chemical Co)에 의해 판매된다 (예를 들어, <http://www.kojundo.co.jp/English/Guide/material/lanthagen.html> 참조).

<138> 본 발명의 실시양태에 유용한 금속 알콕사이드의 예는 메톡사이드, 에톡사이드, 프로폭사이드, 이소프로폭사이드

드 및 부톡사이드, 및 이들의 이성질체를 포함한다. 주어진 금속 원자 상의 알콕사이드 치환기는 동일하거나 상이하다. 따라서, 예를 들어, 금속 디메톡사이드 디에톡사이드, 금속 메톡사이드 디이소프로폭사이드 t-부톡사이드 및 유사한 금속 알콕사이드를 사용할 수 있다. 적합한 알콕사이드 치환기는 또한 다음으로부터 선택할 수 있다:

<139> 1. 분지형 및 이소구조형을 포함하는 메틸 내지 도데실의 지방족 계열 알코올.

<140> 2. 방향족 계열 알코올: 벤질 알코올 - $C_6H_5CH_2OH$; 페닐-에틸 알코올 - C_6H_5O , 페닐-프로필 알코올 - C_6H_5O 등.

<141> 본 발명에 유용한 금속 알콕사이드는 당업계에 공지된 많은 방법에 따라 제조할 수 있다. 한 방법은 알코올 및 그의 상응하는 염기의 존재하에 금속 할라이드를 금속 알콕사이드로 전환시키는 것을 포함한다. 예를 들어:

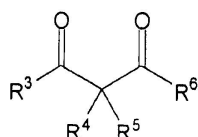


<143> 상기 식에서, M, R^2 및 z는 화학식 II에 대해 상기 정의한 바와 같고, X는 할라이드 음이온이다.

<144> C. 금속 β -디케토네이트

<145> 본 발명에 사용하기에 적합한 금속 β -디케토네이트는 하나 이상의 금속 원자 및 화학식 III의 하나 이상의 β -디케톤을 리간드로서 함유한다:

화학식 III



<146>

<147> 상기 식에서,

<148> R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 는 동일하거나 상이하고, 수소, 비치환 및 치환된 알킬, 비치환 및 치환된 알콕시, 비치환 및 치환된 알케닐, 비치환 및 치환된 알키닐, 비치환 및 치환된 헤테로아릴, 비치환 및 치환된 아릴, 카르복실산기, 비치환 및 치환된 알킬을 가지는 에스테르기, 및 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택되며,

<149> 상기 치환된 알킬, 알콕시, 알케닐, 알키닐, 헤테로아릴 및 아릴 라디칼은 할로젠 원자, 히드록시, 알콕시, 아미노, 헤테로아릴 및 아릴 라디칼로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 동일하거나 상이한 치환기로 치환된다.

<150> 화학식 III의 β -디케톤은 금속 원자에 킬레이팅 전 및 후에 상이한 이성질체적 및 전자적 배열을 나타낼 수 있음은 물론이다. 예를 들어, 자유 β -디케톤은 에놀레이트 이성질성을 나타낼 수 있다. 또한, β -디케톤은 분자가 금속 원자에 결합될 때 엄격한 탄소-산소 이중 결합을 유지하지 않을 수 있다.

<151> 본 발명의 실시양태에 유용한 β -디케톤의 예는 아세틸아세톤, 트리플루오로아세틸아세톤, 헥사플루오로아세틸아세톤, 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타디온, 6,6,7,7,8,8-헵타플루오로-2,2-디메틸-3,5-옥타디온, 에틸 아세토아세테이트, 2-메톡시에틸 아세토아세테이트, 벤조일트리플루오로아세톤, 피발로일트리플루오로아세톤, 벤조일-피루브산 및 메틸-2,4-디옥소-4-페닐부타노에이트를 포함한다.

<152> 본 발명에 유용한 금속 β -디케토네이트에 대해 가능한 다른 리간드는, 예를 들어, 알콕사이드, 예컨대 상기 정의한 $-OR^2$ 및 디에닐 라디칼, 예를 들어, 1,5-시클로옥타디엔 및 노르보르나디엔이다.

<153> 본 발명에 유용한 금속 β -디케토네이트는 당업계에 공지된 임의의 방법에 따라 제조할 수 있다. β -디케톤은 금속을 위한 킬레이팅제로서 잘 알려져 있고, 쉽게 입수가 가능한 금속 염으로부터의 디케토네이트의 합성을 용이하게 한다.

<154> 금속 β -디케토네이트는 알파-에이서 및 겔레스트, 인코포레이티드로부터 입수가 가능하다. 또한 미국 매사추세츠주 뉴버리포트 소재의 스트렘 케미칼스, 인코포레이티드(Strem Chemicals, Inc.)는 인터넷 상에 <http://www.strem.com/code/template.ghc?direct=cvdindex>에서 매우 다양한 금속 β -디케토네이트를 판매한다.

<155> 일부 실시양태에서, 본 발명의 방법은 조성물의 적용 전에 예비적용 세정 단계를 포함할 수 있다. 이 실시양태에서, 본 발명은 증기, 액체, 반고체 상 또는 이들의 조합일 수 있는 하나 이상의 세정 물질을 최종 시스템의

표면 중 적어도 부분에 적용한 후, 플러싱하고(flushing) 건조 온도에서 건조 주기를 수행하는 것을 포함한다. 세정 기법은 코팅, 도금, 페인팅 또는 유사한 표면 처리 전에 표면을 세정하기 위해 사용되는 유형의 기법일 수 있다. 예비적용 세정 단계는 코팅을 위한 표면(들)을 제조하기 위해 공지된 화학물질 및 공정을 사용하는 산세척(pickling) 작업을 포함할 수도 있다.

- <156> 본 발명의 일부 실시양태는 감지기 또는 그의 성분의 표면 상에 오염을 감소시키거나 방지하기 위한 방법을 제공한다. 추가 실시양태는 1종 이상의 금속 산화물을 포함하는 하나 이상의 표면을 포함하는 감지기를 제공한다. 또 다른 추가 실시양태에서, 감지기의 하나 이상의 표면은 적어도 일부가 확산된 코팅에 존재하는 1종 이상의 금속 산화물을 포함한다. 감지기는 감지 요소(들), 설치 구조 및 피드백 수단, 예를 들어 보호용 클래딩(cladding)에 있을 수 있는 와이어링(wiring)을 포함하지만 이로 제한되지는 않는 하나 초과의 부품을 함유할 수 있다. 상기 부품의 각각은 금속 산화물 코팅으로부터 이익을 얻을 수 있는 표면을 가지고, 상기 표면 중 하나 이상은 본 발명에 따라 코팅될 수 있다. 본 발명에 실시양태에 나타나는 감지기는 관측 유리, 예를 들어 보일러 상의 관측 유리, 열전쌍, 내열성 장치(RTD), 압력 감지기, 유속 및 질량 유동 감지기, 대기 속도 감지기, 압전 감지기, 포토-옵틱(photo-optic) 연소 감지기, 고온 크로마토그래프, 광학 감지기, UV 감지기, 적외선 감지기, 전자기장 감지기, 전자기파 감지기, 방사선 감지기, 독성 화학물질 감지기, 기체 분석기, 산소 감지기, 질소 감지기, NO_x 감지기, SO_x 감지기, CO₂ 감지기, CO 감지기, 디젤 배출 매연 감지기, 다른 매연 감지기, H₂S 감지기 및 특히 습도 감지기를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 1종 이상의 금속 화합물의 적용 및 1종 이상의 금속 산화물로써의 전환은 감지기에 대한 손상을 최소화하거나 피하거나, 또는 감지기 운전 역제를 피하여 실시되도록 주의해야 한다. 일부 실시양태에서 더 낮은 온도에서, 또는 실질적으로 표면 가열 없이 전환시켜 손상을 최소화하거나 피할 수 있다. 별법으로, 다른 실시양태에서, 비감지 요소 표면은 감지 요소(들)이 감지기로 조립되기 전에 1종 이상의 금속 산화물 코팅을 수용할 수 있다.
- <157> 본 발명의 일부 실시양태는 코크스가 축적되는 표면 상에 금속 산화물 코팅을 제공한다. 이러한 표면은 다음 중 하나 이상의 표면을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다:
- <158> 조질 유닛 또는 진공 유닛에서 더 무거운 분획과 접촉하는 가열기, 열 교환기, 진공 탭 및 파이프;
- <159> 에틸렌 크래커 유닛의 노, 가열기 관, 노 출구 및 파이프;
- <160> 지연된 코커 유닛 또는 점도 브레이커의 가열기, 가열기 관, 분별장치 하부, 스트리퍼(stripper) 하부, 열 교환기 및 파이프;
- <161> 유체 촉매 크래킹 유닛의 반응기의 사이클론 침지 다리 및 스트리퍼 배플(baffle), 반응기 오버헤드 라인(overhead line), 소비 촉매 회수 라인, 촉매 재생기의 플레넘(plenum) 및 분별장치의 하부 및 저부 트레이;
- <162> 연속적인 촉매 개질 유닛의 가열기, 가열기 관, 반응기, 생성물 파이프, 촉매 전달 파이프 및 밸브; 고정층 촉매 개질 유닛 내의 가열기, 가열기 관, 반응기 파이프; 및
- <163> 합성가스 발생 유닛의 반응기, 가열기, 열 교환기 및 파이프.
- <164> 다른 실시양태는 공정 스트림에 존재하는 하나 이상의 종에 의한 부식성 공격을 받는 표면 상에 금속 산화물 코팅을 제공한다. 이러한 표면은 다음 중 하나 이상의 표면을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다:
- <165> 조질 유닛 또는 진공 유닛의 노, 탭, 스트리퍼, 재가열기, 열 교환기 및 파이프;
- <166> 지연된 코커 유닛의 분별장치, 스트리퍼, 압축기, 열 교환기 및 파이프;
- <167> 유체 촉매 크래킹 유닛의 분별장치 및 그로부터의 파이프;
- <168> 촉매 크래커의 라이트 엔드(light end) 회수 장치의 녹아웃 드럼(knock-out drum) 상의 파이프, 압축기, 재가열기 및 열 교환기;
- <169> 연속적인 촉매 개질 유닛의 열 교환기, 생성물 분리기, 탈부탄화기, 오버헤드 응축기, 오버헤드 드럼 및 파이프;
- <170> 고정층 촉매 개질 유닛의 반응기, 안정화기, 축압기, 열 교환기 및 파이프;
- <171> 히드로처리, 수첨탈황 또는 히드로크래킹 유닛의 반응기, 가열기, 물 세척기, 분리기, 수소 재생 압축기, 스트리퍼, 열 교환기, 펌프 및 파이프;

- <172> 절연체 내에 밀폐될 수 있는 파이프의 외부 표면을 포함하는, 황산 알킬화 유닛의 트레이, 파이프, 펌프 및 하부;
- <173> HF 또는 황산 알킬화 유닛의 침전기, 산 재생기, 산 증발기, 분별장치, 리보일러(reboiler), 스트립퍼, 응축기, 재생기, 열 교환기, 탈불소기(defluorinator), KOH 처리기, 펌프 및 파이프; 및
- <174> 바이오디젤 정제 유닛의 반응기, 분리기, 펌프 및 파이프.
- <175> 당업자는 하나 초과와 메커니즘이 작동하여 동일한 표면을 열화시킬 수 있다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 상기 실시양태는 임의의 주어진 표면에 대한 유일한 메커니즘을 제한하지 않는다.
- <176> 본 발명의 또 다른 실시양태는 유체 가공 또는 수송 시스템 또는 그의 성분의 화염-가열된 표면 상에 연소 축적을 감소시키거나 방지하기 위한 방법을 제공한다. 이 연소 축적은 예를 들어 슬래그, 스케일, 코크스, 매연, 및 이들의 조합을 포함하는, 이러한 표면 상에 침착되는 임의의 물질일 수 있다. 화염-가열된 표면은 표면이 화염과 직접 접촉하지 않더라도 연료 연소 및 그의 생성물에 노출된 임의의 표면, 예를 들어, 화염, 연기, 매연 및/또는 연소 가스에 노출된 표면을 포함한다. 이러한 표면은 노, 예열기, 재가열기 및 연기 송풍관의 내부; 보일러, 가열기 관 및 화염-가열된 반응기의 외부; 및 연소 영역에 근접한 연료 도관, 밸브, 통풍구, 연소기, 연소 제어 장치, 재 도관 등을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 화염-가열된 표면은 공정 유체-접촉 표면을 반드시 포함하지는 않는다. 예시를 위해, 열이 화염-가열된 표면으로부터 용기 벽을 통해 공정 유체-접촉 표면에 전달된다고 생각된다. 따라서, 용기 벽은 일반적으로 화염-가열된 표면 및 공정 유체-접촉 표면의 두 표면을 가진다.
- <177> 추가 실시양태는 연소 엔진 시스템 또는 그의 성분의 하나 이상의 금속 표면의 오염을 감소시키거나 방지하기 위한 방법을 제공한다. 연소 엔진 시스템은 내부 연소 엔진, 2-행정(stroke) 엔진, 4-행정 엔진, 가솔린 엔진, 디젤 엔진, 터보프롭(turboprop) 엔진, 제트 엔진, 기체 터빈 및 로켓 엔진을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 적합한 금속 표면은 입구, 압축기, 터빈, 블레이드, 복열장치(recuperator), 후연소기, 노즐, 추력 방향 표면 및 연료 전달 성분을 포함하는, 제트, 터보제트(turbojet), 터보팬(turbofan), 램 제트(ram jet), 스크램 제트(scram jet) 및 터보 엔진 표면; 피스톤, 로터, 실린더, 하우징, 피스톤 고리, 밀봉재, 종판(endplate) 실린더 헤드, 밸브 헤드, 밸브 스템(valve stem), 밸브 시트(valve seat), 밸브 먼, 밸브 트레인(valve train) 성분, 캠(cam), 푸시로드(pushrod), 캠 공이(cam follower), 로커 암(rocker arm), 밸브 스프링, 밸브 가이드, 연소 챔버, 크랭크실, 흡입 시스템 성분, 과급기(supercharger) 성분, 배출 매니폴드, 배기 재순환 파이프 및 밸브, 터보과급기 성분, 촉매 전환 성분, 배출 파이프, 연료 주입기 및 연료 펌프를 포함하는 내부 연소 엔진 표면; 및 입구, 연료 전달 시스템, 연료 연소 구역 및 추력 방향 표면을 포함하는 로켓 엔진 표면을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 연소 엔진 시스템의 금속 표면의 금속 산화물 코팅은 산화성 코팅이다. 추가 실시양태에서, 금속 산화물 코팅은 1종 이상의 금속을 추가로 포함한다. 예컨대 촉매 목적을 위해 바람직할 수 있는 금속은 예를 들어 백금, 팔라듐, 로듐, 니켈, 세륨, 금, 은, 아연, 납, 레늄, 루테튬, 및 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.
- <178> 또 다른 실시양태는 1종 이상의 금속 산화물 코팅을 포함하는 하나 이상의 표면을 포함하며 큰 크기를 가지는 유체 가공 또는 수송 시스템을 제공한다. 큰 크기는 상업적 규모의 공정에 유용하다. 산업적 유체 가공 또는 수송 시스템은 정유 공장; 정유 공장 하부시스템, 예컨대 조질 유닛, 대기 유닛, 진공 유닛, 지연된 코커, 유체 촉매 크래커, 고정층 촉매 크래커, 연속적 촉매 개질기, 나프타 개질기, 히드로처리기, 히드로크래커, 황산 알킬화기 및 HF 알킬화기를 포함하는 알킬화기, 아민 처리기, 황 회수 유닛, 산성수 스트립퍼, 이성질화 유닛 및 수소 개질 유닛; 폐수 처리 공장; 냉각수 시스템, 예컨대 제조 공장 및 발전소에서 발견되는 것; 및 탈염화 공장; 및 착색제 제조, 화장품 제조, 식품 가공, 화학물질 제조, 제약 제조 등에서 발견되는 가공 시스템을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.
- <179> 일부 실시양태에서, 본 발명에 따른 금속 산화물 코팅을 수용하기 위한 유체 가공 또는 수송 시스템의 표면의 표면적은 약 100 제곱 피트 초과이다. 다른 실시양태에서, 표면적은 약 100 제곱 피트 내지 약 500 제곱 피트, 약 500 제곱 피트 내지 약 1,000 제곱 피트, 약 1,000 제곱 피트 내지 약 10,000 제곱 피트, 약 10,000 제곱 피트 내지 약 20,000 제곱 피트, 약 20,000 제곱 피트 내지 약 50,000 제곱 피트, 약 50,000 제곱 피트 내지 약 100,000 제곱 피트, 약 100,000 제곱 피트 내지 약 1,000,000 제곱 피트, 약 1,000,000 제곱 피트 내지 약 10,000,000 제곱 피트, 약 10,000,000 제곱 피트 내지 약 1 제곱 마일, 약 1 제곱 마일 내지 약 5 제곱 마일, 약 5 제곱 마일 내지 약 10 제곱 마일, 또는 약 10 제곱 마일 초과와 범위이다.

- <180> 본 발명에 따라 처리하고자 하는 표면은 또한 추가 실시양태에서 조성물의 적용 전에 예열할 수 있다. 일부 경우, 표면은 공지된 방법, 예를 들어, 질산, 황산, 염산, 인산, 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하는 산 세척으로, 또는 예를 들어 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 포함하는 염기 세척으로 예열할 수 있다. 추가의 경우, 표면은 하나 이상의 화학적 에칭제, 연마제 및 광택제를 사용하거나 사용하지 않고 기계적으로 가공하거나 연마(polish)하여 표면을 더 거칠거나 더 부드럽게 할 수 있다. 또한 추가의 경우, 표면은 예컨대 탄화, 질화, 페인팅, 분말 코팅, 도금 또는 애노드화에 의해 예비처리할 수 있다. 크롬, 주석 및 다른 원소들의 박막을 단독 또는 조합으로 일부 실시양태에서 침착시킬 수 있다. 박막을 침착시키기 위한 방법은 널리 공지되어 있고 화학적 증착, 물리적 증착, 분자 빔 에피택시(epitaxy), 플라즈마 분무, 전기도금, 이온 함침 등을 포함한다.
- <181> 본 발명의 일부 실시양태에서, 금속 화합물은 전이 금속 원자를 포함한다. 다른 실시양태에서, 금속 화합물은 희토류 금속 원자를 포함한다. 추가 실시양태에서, 금속 화합물 조성물은 다수의 금속 화합물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 다수의 금속 화합물은 1종 이상의 희토류 금속 화합물 및 1종 이상의 전이 금속 화합물을 포함한다. 금속 카르복실레이트, 금속 알콕사이드 및 금속 β -디케토네이트를 본 발명의 일부 실시양태를 위해 선택할 수 있다.
- <182> 추가 실시양태에서, 금속 화합물 혼합물은 그의 주요 성분으로서 1종의 금속 화합물 및 안정화 첨가제로서 작용할 수 있는 1종 이상의 추가 금속 화합물을 포함한다. 안정화 첨가제는 일부 실시양태에서 3가 금속 화합물을 포함한다. 3가 금속 화합물은 크롬, 철, 망간 및 니켈 화합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 금속 화합물 조성물은, 일부 실시양태에서, 세륨 및 크롬 화합물을 모두 포함한다.
- <183> 일부 실시양태에서, 금속 화합물 조성물의 주요 성분인 금속 화합물은 조성물 중 금속의 총 중량의 약 65 내지 약 97 중량% 또는 약 80 내지 약 87 중량%의 범위인 금속의 양을 함유한다. 다른 실시양태에서, 금속 화합물 조성물의 주요 성분을 형성하는 금속의 양은 조성물에 존재하는 총 금속의 약 90 내지 약 97 중량%의 범위이다. 또 다른 실시양태에서, 금속 화합물 조성물의 주요 성분을 형성하는 금속의 양은 조성물에 존재하는 총 금속의 약 97 내지 약 100 중량%의 범위이다.
- <184> 안정화 첨가제로서 작용할 수 있는 금속 화합물은 일부 실시양태에서 안정화 첨가제인 금속 화합물 내 금속의 총량이 금속 화합물 조성물 내의 금속의 총 중량에 관하여 3 중량% 이상이도록 하는 양으로 존재할 수 있다. 이는 일부 실시양태에서 단일 안정화 첨가제 또는 다수의 안정화 첨가제를 사용하여 달성할 수 있되, 안정화 첨가제 내의 금속의 총 중량은 3% 초과이다. 다른 실시양태에서, 안정화 금속의 양은 금속 화합물 조성물 내의 금속의 총 중량에 관하여 3% 미만이다. 또 다른 실시양태에서, 안정화 첨가제 내의 금속의 총 중량은 약 3% 내지 약 35 중량%의 범위이다. 또 다른 실시양태에서, 안정화 첨가제 내의 금속에 대한 총 중량은 금속 화합물 조성물 내의 금속의 총 중량에 관하여 약 3 내지 약 30 중량%의 범위이다. 다른 실시양태에서, 안정화 첨가제 내의 금속에 대한 총 중량은 약 3 내지 약 10 중량%의 범위이다. 일부 실시양태에서, 안정화 첨가제 내의 금속에 대한 총 중량은 금속 화합물 조성물 내의 금속의 총 중량에 관하여 약 7 내지 약 8 중량%이다. 또 다른 실시양태는 금속 화합물 조성물 내의 금속의 총 중량에 관하여 약 35 중량% 초과인 양으로 안정화 금속을 제공한다.
- <185> 금속 화합물 조성물 내의 금속의 양은, 일부 실시양태에 따라, 금속 화합물 조성물의 킬로그램당 약 20 내지 약 150 그램의 금속의 범위이다. 다른 실시양태에서, 금속 화합물 조성물 내의 금속의 양은 금속 화합물 조성물의 킬로그램당 약 30 내지 약 50 그램의 금속의 범위이다. 추가 실시양태에서, 금속 화합물 조성물은 조성물의 kg 당 약 30 내지 약 40 그램의 금속을 함유할 수 있다. 금속 화합물 조성물의 킬로그램당 20 그램 미만의 금속 또는 금속 화합물 조성물의 킬로그램당 약 150 그램 초과인 금속을 또한 사용할 수 있다.
- <186> 금속 화합물은 임의의 적합한 조성물에 존재할 수 있다. 미분된 분말, 나노입자, 용액, 현탁액, 다중상 조성물, 젤, 증기, 에어로졸 및 특히 페이스트(paste)가 가능하다.
- <187> 금속 화합물 조성물은 또한 평균 크기 100 nm 미만의 크기 범위 내이고, 다양한 원소들, 또는 이들의 조합, 예를 들어, Al_2O_3 , CeO_2 , Ce_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 등으로 이루어진 나노입자를 포함할 수도 있다. 일부 경우, 나노 입자는 분산, 응집될 수 있거나, 분산된 나노입자와 응집된 나노입자의 혼합물일 수 있다. 나노입자는 그에 적용되는 음성 또는 양성 전하를 가져 분산을 도울 수 있다. 또한, 공지된 산 또는 표면 개질제와 같은 분산제를 사용할 수 있다. 나노입자의 존재는 최종 코팅의 다공성을 감소시킬 수 있고, 다공성 수준은 포함된 나노입자의 품질 증가 및 크기 감소와 동시에 일반적으로 감소할 것이다. 코팅 다공성은 또한 본 발명의 방법에 따른 추가 코팅 층의 적용에 의해 영향을 받을 수 있고, 다공성은 층 수의 증가와 동시에 일반적으로 감소할 것이다. 일

부 실시양태에서 나노입자는 먼저 액체와 혼합한 후 화합물 조성물과 혼합할 수 있으며, 이 방법은 제2 또는 제3 액체와 혼합시 그의 분산을 유지하는 제1 액체 중 미세한 분산액을 생성하기 위한 수단을 제공한다. 예를 들어, 선택 원소, 산화물, 분자 또는 합금의 나노입자를 제1 액체에 분산시키고, 분산의 원하는 품질이 달성된 후, 제1 액체 중의 나노입자를 액체 금속 화합물 조성물과 혼합한 후 최종 조성물을 금속 화합물(들) 중 적어도 일부를 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시킬 수 있다. 결과는 기공 자리가 감소된 보다 조밀한 필름일 수 있다.

<188> 금속 화합물 조성물의 적용은 침지, 분무, 플러싱, 증착, 인쇄, 리소그래피, 롤링, 스핀 코팅, 브러싱, 스와빙(swabbing) (예를 들어, 금속 화합물 조성물을 함유하고 장치를 통해 당겨지는 직물 또는 다른 물질로 된 흡수 "피그(pig)"로), 피그 트레인(pig train) (여기에서는 둘 이상의 피그 사이에 포획된 금속 화합물 조성물을 예를 들어 압축 공기에 의해 시스템에 통과시킨다), 또는 금속 화합물 조성물이 처리하고자 하는 표면의 원하는 부분과 접촉하는 것을 허용하는 임의의 다른 수단을 포함하는 다양한 방법에 의해 달성할 수 있다. 이 때, 금속 화합물 조성물은 액체일 수 있고, 또한 용매를 포함할 수 있다. 임의의 용매는 임의의 탄화수소, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 일부 실시양태에서, 용매는 카르복실산; 톨루엔; 벤젠; 알칸, 예를 들어, 프로판, 부탄, 이소부텐, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 데칸; 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 및 이소부탄올; 광물 주정제(mineral spirit); β -디케톤, 예컨대 아세틸아세톤; 케톤, 예컨대 아세톤; 고급-파라핀, 방향족 탄화수소; 및 상기 중 둘 이상의 조합으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태는 물을 함유하지 않거나 미량 또는 더 많은 물을 함유하는 용매를 이용하고, 다른 실시양태는 용매로서 물을 이용한다. 일부 실시양태에서, 금속 화합물 조성물은 1종 이상의 카르복실산을 추가로 포함한다.

<189> 금속 화합물 조성물은 조성물의 온도가 약 250℃ 미만인 일부 실시양태에 적용할 수 있다. 이 조성물은 또한 추가 실시양태에서 약 50℃ 미만의 온도에서 기판에 적용할 수도 있다. 다른 실시양태에서, 액체 금속 화합물 조성물은 실온에서 기판에 적용한다. 또 다른 실시양태에서, 이 조성물은 약 250℃ 초과 온도에서 적용한다.

<190> 적용에 이어, 1종 이상의 금속 화합물을 1종 이상의 금속 산화물로 적어도 부분적으로 전환시킨다. 일부 실시양태에서 1종 이상의 금속 화합물을 1종 이상의 금속 산화물로 완전히 전환시킨다.

<191> 1종 이상의 금속 화합물을 1종 이상의 금속 산화물로 전환시키기에 적합한 환경은 진공, 부분 진공, 대기압, 수기압(atm)의 고압, 수백 기압의 고압, 비활성 기체, 및 반응성 기체, 예컨대 순수한 산소를 포함하는 산소, 공기, 무수 공기 및 다양한 비의 산소와 1종 이상의 다른 기체, 예컨대 질소, 이산화탄소, 헬륨, 네온 및 아르곤의 혼합물, 및 수소, 다양한 비의 수소와 1종 이상의 다른 기체, 예컨대 질소, 이산화탄소, 헬륨, 네온 및 아르곤의 혼합물, 및 다른 기체, 예를 들어, 질소, NH_3 , 탄화수소, H_2S , PH_3 를 각각 단독으로 또는 다양한 기체와의 조합으로 포함하는 기체, 및 전환 환경에서 비활성일 수 있거나 아닐 수 있는 또 다른 기체를 포함한다. 이 환경은 일부 실시양태에서 주위 조건에 비해 가열될 수 있다. 다른 실시양태에서, 이 환경은 금속 화합물의 금속 산화물로의 전환, 예를 들어, 금속 알콕사이드의 산-촉매화 가수분해를 유발하거나 촉매화하는 반응성 종을 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 금속 화합물은 하기 설명한 바와 같이 유도 가열 또는 레이저의 사용에 의해 금속 산화물로 전환되도록 유도된다.

<192> 전환 환경은 다수의 방식으로 달성될 수 있다. 예를 들어, 통상적인 오븐을 사용하여 코팅된 기판을 주어진 기간 동안 대략 250℃를 초과하는 온도까지 이르게 할 수 있다. 일부 실시양태에서, 코팅된 기판의 환경은 선택 기간 동안 약 400℃를 초과하나 약 500℃ 미만인 온도로 가열된다. 다른 실시양태에서, 코팅된 기판의 환경은 약 400℃ 내지 약 650℃의 범위의 온도로 가열된다. 추가 실시양태에서, 환경은 약 400℃ 내지 약 550℃의 범위의 온도로 가열된다. 또한 추가의 실시양태에서, 환경은 약 550℃ 내지 약 650℃, 약 650℃ 내지 약 800℃, 또는 약 800℃ 내지 약 1000℃의 범위의 온도로 가열된다. 성분들 및/또는 공정 장비, 파이프 등의 크기에 따라, 목적하는 양의 금속 화합물의 금속 산화물로의 충분한 전환이 달성되도록 기간을 연장시킬 수 있다.

<193> 일부 적용에서, 처리되는 표면의 산화는 바람직하지 않다. 이 경우, 비활성 분위기를 전환 환경에 제공하여 이러한 산화를 방지할 수 있다. 통상적인 오븐에서 성분을 가열하는 경우, 질소 또는 아르곤 분위기, 특히 비활성 기체를 사용하여 전환 공정 전 또는 그 동안에 표면의 산화를 방지하거나 감소시킬 수 있다.

<194> 전환 환경은 또한 유도 가열의 당업자에게 친숙한 수단을 통해 유도 가열을 사용하여 생성할 수도 있다. 별법으로, 전환 환경은 금속 화합물 중 적어도 일부가 금속 산화물로 전환되는 것을 허용하기에 충분한 시간 동안 표면적에 적용된 레이저를 사용하여 제공할 수 있다. 다른 적용에서, 전환 환경은 금속 화합물 중 적어도 일부를 금속 산화물로 전환시키기에 충분한 온도에 도달할 수 있는 적외선 광원을 사용하여 생성할 수 있다. 일부 실시양태는 마이크로파 방출 장치를 이용하여 금속 화합물 중 적어도 일부의 전환을 유발할 수 있다. 유도 가

열, 마이크로파 가열, 레이저 및 다른 가열 방법의 경우, 이는 단시간, 예를 들어, 수초, 1분, 10분, 20분, 30분, 40분 또는 1시간 내에 필요한 열 수준을 생성할 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서, 전환 환경은 비활성 기체성 환경의 사용 없이 생성될 수 있고, 이에 따라 원하지 않는 화합물이 주위 공기의 존재하에 물질의 표면에 발달되는 시간이 감소되므로 개방 공기, 폐쇄된 시스템의 외부에서 전환을 수행하는 것을 가능하게 한다.

<195> 표면 상의 금속 화합물 위의 기체는 일부 실시양태에서 가열하여 금속 화합물을 금속 산화물로 전환시킬 수 있다. 가열은 유체 수송 또는 가공 시스템의 접합, 단점, 연결 및 하나 이상의 내부 표면이 원하는 금속 산화물(들)의 보호용 박막으로 덮여지는 조립된 유체 수송 또는 가공 시스템에 고온 공정 기체를 도입하여 달성할 수 있다. 이 고온 기체는 통상적인 오븐, 유도 가열 코일, 열 교환기, 공업용 공정 노, 발열 반응, 마이크로파 방출 또는 다른 적합한 가열 방법에 의해 생성될 수 있다.

<196> 나노결정질 층이 적용되는 것이 바람직하지 않은 조립된 공정 시스템 및 성분 또는 표면의 요소 (예를 들어 유체층, 촉매 표면 등)가 있을 경우, 이는 본 발명의 방법의 하나 이상의 단계 동안 - 조성물의 내부 표면에서의 적용 동안 또는 고온 전환 단계, 또는 이들의 조합 동안 - 파이핑, 밸브, 포트 등의 공지된 방법을 사용하여 일시적으로 우회시킬 수 있다. 마찬가지로, 본 발명의 코팅이 없이 유지하고자 하는 영역은 방법의 조성물의 적용 및 일부 열 및 에너지를 사용하는 그의 전환 전에 공지된 수단을 사용하여 차폐(masked-off)할 수 있다.

<197> 다른 적용에서, 금속 화합물 조성물은 성분 또는 시스템의 선택 영역에 적용할 수 있고, 유도 가열 요소는 관심 있는 영역을 근접하게 지나 전환 환경을 생성할 수 있다. 일부 적용에서, 성분의 내부 표면은 조준선(line of sight)에 의해 보이지 않을 수 있지만, 성분의 내부 또는 외부 표면에 근접하게 있는 유도 막대기(wand)는 금속 화합물로 처리하고자 하는 습윤된 표면 상에 발달되기에 충분한 열을 허용하여 목적하는 산화물이 간접 가열 방법에 의해 형성되도록 할 수 있다. 이 기법은 또한 성분의 내부 또는 외부로부터의 적외선 가열, 화염 가열 또는 성분의 물질이 원하는 온도로 상승되어 금속 화합물의 산화물로의 전환을 보장할 수 있는 다른 공지된 가열 방법을 사용하여 가능할 것이다. 상기 간접 가열 방법을 사용하는 것은, 원하지 않는 산화물이 처리되는 물질 표면 상에 형성되는 것이 방지되도록, 파이프 또는 성분의 습윤된 표면에 근접하게 제공될 수 있는 선택 분위기, 예컨대 일례로서 아르곤으로 이루어진 비활성 분위기와 함께 사용할 수도 있다.

<198> 다른 적용에서, 물질의 표면의 추가 보호를 제공하도록 다중 코트가 바람직할 수 있다. 본 발명의 코팅 적용 사이의 시간을 감소시키기 위해, 각 가열 주기 후에 냉각 방법을 사용하여 표면이 금속 화합물의 후속 적용 전에 요구되는 온도에 이르게 할 수 있다. 물 분무, 시스템의 내부를 통한 냉각 증기 정화(purging), 증발성 냉각 방법 등과 같은 당업계에 공지된 이러한 냉각 방법을 사용할 수 있다.

<199> 본 발명의 실시양태에 적합한 것으로 발견된 대표적인 코팅 조성물은 다음을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다:

<200> ZrO_2 예를 들어, 0 내지 90 중량%

<201> CeO_2 예를 들어, 0 내지 90 중량%

<202> CeO_2 가 약 10 내지 90 중량%인 CeO_2-ZrO_2

<203> Y가 약 1 내지 50 몰%인 Y_2O_3 이트리아-안정화된 지르코니아

<204> TiO_2 예를 들어, 0 내지 90 중량%

<205> Fe_2O_3 예를 들어, 0 내지 90 중량%

<206> NiO 예를 들어, 0 내지 90 중량%

<207> Al_2O_3 예를 들어, 0 내지 90 중량%

SiO_2
 Y_2O_3
 Cr_2O_3
 Mo_2O_3
 HfO_2
 La_2O_3
 Pr_2O_3
 Nd_2O_3
 Sm_2O_3
 Eu_2O_3
 Gd_2O_3
 Tb_2O_3
 Dy_2O_3
 Ho_2O_3
 Er_2O_3
 Tm_2O_3
 Yb_2O_3
 Lu_2O_3

<208>

<209> 상기 조성물의 혼합물도 또한 본 발명에 사용하기에 적합하다.

<210>

하기 원소의 산화물을 또한 본 발명의 실시양태에 사용할 수 있다: 리튬, 베릴륨, 나트륨, 마그네슘, 알루미늄, 규소, 칼륨, 칼슘, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 비소, 브롬, 루비듐, 스트론튬, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브데늄, 테크네튬, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 안티몬, 텔루륨, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 세슘, 바륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀름, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬, 하프늄, 탄탈륨, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금, 수은, 탈륨, 납, 비스무트, 라듐, 악티늄, 토륨, 프로트악티늄, 우라늄, 넵투늄, 플루토늄, 아메리슘, 큐륨, 버클륨, 칼리포르늄, 아인슈타이늄, 페르븀, 멘델레븀, 노벨륨 및 로렌슘. 상기 원소 중 1종 초과를 함유하는 산화물, 및 상기 원소 이외의 원소를 함유하는 산화물을 또한 본 발명의 실시양태에 사용할 수 있다. 예를 들어, $SrTiO_3$ 및 $MgAl_2O_4$ 가 포함된다. 상기 물질은 적절한 금속 화합물을 사용할 경우 전환 공정의 조건에 따라 적어도 소량으로 형성될 것이다. 일부 실시양태에서, 표면 상에 침착되는 금속 화합물의 물 비는 전환 후 금속 산화물의 물 비에 상응한다.

<211>

본 발명은 일부 실시양태에서 1종 이상의 회토류 금속 산화물 및 1종 이상의 전이 금속 산화물을 함유하는 확산된 코팅 및 박막 (및 이로 코팅된 물품)에 관한 것이다. 본원에 사용되는 "확산된(diffused)"은 금속 산화물 분자, 나노입자, 나노결정, 더 큰 도메인(domain), 또는 상기 중 하나 초과가 기관을 침투한 것을 의미한다. 금속 산화물의 확산은 기관 내의 희귀한 침입형 함유물에서 현저한 양의 금속 산화물을 함유하는 물질의 형성까지의 농도에 걸쳐 있을 수 있다. 박막은 얼마나 얇던지에 관계없이 실질적으로 금속 산화물로 이루어진 층을 나타내는 것으로 이해된다. 일부 실시양태에서, 박막은 존재하는 기관 물질이 거의 없거나 또는 전혀 없지만, 다른 실시양태에서, 박막은 기관 구성요소의 원자, 분자, 나노입자 또는 더 큰 도메인을 포함한다. 일부 실시양태에서, 확산된 부분과 박막 사이를 구별하는 것이 가능할 수 있다. 다른 실시양태에서, 확산된 코팅과 박막 사이의 경계를 관측하기가 어려워지는 구배가 존재할 수 있다. 또한, 일부 실시양태는 확산된 코팅 및 박막 중 하나만을 나타낼 수 있다. 또한 다른 실시양태는 하나 이상의 종이 기관에서 박막으로 이동되는 박막을 포함한다. "금속 산화물 코팅" 및 "표면은 1종 이상의 금속 산화물을 포함한다"라는 용어는 확산된 코팅, 박막, 적층형 박막, 및 이들의 조합을 포함하는 상기 모든 가능성을 포함한다.

<212>

본원에 설명되는 바와 같이, 본 발명의 일부 실시양태의 확산된 코팅은 중간 결합 층의 필요 없이 코팅된 물질에 단단한 고정을 제공하는 깊이로 코팅된 기관의 표면을 침투하기 때문에 부분적으로 증가된 성능을 제공한다. 일부 실시양태에서, 확산된 코팅은 기관을 약 100 옴스트롬 미만의 깊이로 침투한다. 다른 실시양태에서, 확산된 코팅은 약 100 옴스트롬 내지 약 200 옴스트롬, 약 200 옴스트롬 내지 약 400 옴스트롬, 약 400 옴스트롬 내지 약 600 옴스트롬 및 약 600 옴스트롬 초과, 및 일부 실시양태에서는 약 200 내지 약 600 옴스트롬을 침투한다. 이 확산된 코팅은 일부 실시양태에서 대략 0.1 내지 1 마이크로미터 두께 (또는 대략 6개의 층을 사용할 경우 대략 0.5 마이크로미터)의 훨씬 더 얇은 필름이 적용되는 것을 허용하면서도, 통상적인 코팅 또는 박막 기

법에 의해 제공되는 것에 동등한 보호를 제공할 수 있다. 이는 또한 더 얇은 필름 또는 코팅이 확립되는 것을 허용하여, 기관에 부착되는 물질의 비용을 현저히 감소시킨다. 따라서, 본 발명의 일부 실시양태는 약 5 nm 이하의 박막을 제공한다. 다른 실시양태는 약 10 nm 이하의 박막을 제공한다. 또 다른 실시양태는 약 20 nm 이하의 박막을 제공한다. 또 다른 실시양태는 약 100 nm 이하의 박막을 제공한다. 다른 실시양태는 두께가 약 25 마이크로미터 미만인 박막을 제공한다. 또 다른 실시양태는 두께가 약 20 마이크로미터 미만인 박막을 제공한다. 또 다른 실시양태는 두께가 약 10 마이크로미터 미만인 박막을 제공한다. 또 다른 실시양태는 두께가 약 5 마이크로미터 미만인 박막을 제공한다. 일부 실시양태는 두께가 약 2.5 마이크로미터 미만인 박막을 제공한다. 또한 다른 실시양태는 두께가 약 1 마이크로미터 미만인 박막을 제공한다.

<213> 본 발명의 일부 실시양태에서, 금속 산화물 코팅은, 예를 들어, 기관에서 금속 산화물 코팅으로 이동하는 종과 같은 다른 종을 함유할 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 다른 종은 1종 이상의 금속 화합물이 전환되는 분위기로부터 발생할 수 있다. 예를 들어, 전환은 다른 종이 공지된 증착 방법을 통해 제공되는 환경에서 실행할 수 있다. 또 다른 실시양태는 1종 이상의 금속 화합물 또는 그 화합물을 포함하는 조성물에 존재하거나 그로부터 유도된 다른 종을 제공한다. 적합한 다른 종은 금속 원자, 이 금속 원자를 포함하는 금속 화합물, 예컨대 산화물, 탄화물, 질화물, 황화물, 인화물, 및 이들의 혼합물 등을 포함한다. 다른 종의 함유물은 전환 동안 조건의 조절, 예컨대 열 전환 공정 동안 선택 분위기, 예를 들어, 부분 진공 또는 O_2 , N_2 , NH_3 , 1종 이상의 탄화수소, H_2S , 알킬티올, PH_3 , 또는 이들의 조합을 함유하는 분위기의 사용에 의해 달성할 수 있다.

<214> 본 발명의 일부 실시양태는 실질적으로 다른 종이 없는 금속 산화물 코팅을 제공한다. 예를 들어, 예를 들어 금속 카르복실레이트가 전환될 때, 카르복실레이트 리간드로부터 탄소를 제거하기 위한 특정 수단을 취하지 않으면, 소량의 탄화물이 산화물과 함께 형성될 수 있다. 따라서, 산소 기체, 공기 또는 다른 기체와 혼합된 산소의 존재하에 금속 화합물을 전환시키는 것은 본 발명의 일부 실시양태에서 탄화물 형성을 감소시키거나 제거한다. 또한, 예를 들어, 유도 가열, 마이크로파 가열, 레이저 및 단시간에 필요한 열 수준을 생성할 수 있는 다른 가열 방법에 의한 전환 환경의 신속한 가열은 다른 실시양태에서 다른 종의 형성을 감소시키거나 제거한다. 또 다른 실시양태에서는 하나 이상의 신속한 가열 기법을 산소-함유 분위기와 조합하여 사용한다.

<215> 추가 실시양태는 다양한 가열 단계를 이용하여 다른 종의 형성을 감소시키거나 제거한다. 예를 들어, 일부 실시양태에서 금속 카르복실레이트를 함유하는 금속 화합물 전구체 조성물을 표면에 적용하고, 표면을 진공하에 약 250°C에서 저온 굽기(low-temperature bake)하고, 공기를 도입하고 온도를 유지한 후, 진공 또는 비활성 분위기 하에 온도를 약 420°C로 증가시켜 금속 카르복실레이트를 금속 산화물로 전환시켜 금속 산화물 형성 동안 탄화물 형성을 감소시킬 수 있다. 이론에 얽매지 않음에 불구하고, 저온 굽기는 대부분 또는 모든 카르복실레이트 리간드를 몰아내고, 실질적으로 금속 탄화물이 없는 산화물 필름을 생성한다고 여겨진다.

<216> 또 다른 실시양태는 하나 초과의 층을 이용하여 실질적으로 다른 종이 없는 하나 이상의 층을 달성한다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 1종 이상의 금속 산화물의 베이스 코트는 비활성 분위기 하에 1종 이상의 금속 카르복실레이트로부터 형성된다. 이러한 베이스 코트는 카르복실레이트 리간드의 초기 존재로 인해 금속 탄화물을 함유할 수 있다. 또한, 이러한 베이스 코트는, 예를 들어, 표면이 탄소 강철 합금을 포함할 경우, 양호한 점착성 및 강도를 나타낼 수 있다. 그러면, 하나 이상의 후속 금속 화합물은 반복적으로 적용되고, 예를 들어, 산소-함유 분위기에서 전환되고, 실질적으로 금속 탄화물 없이 금속 산화물의 후속 층이 형성된다. 일부 실시양태에서, 6개 이상의 층이 베이스 코트 상에 형성된다.

<217> 또한, 훨씬 더 얇은 코팅 물질 및 생성된 필름의 사용에 의해 물리적, 화학적 또는 결정학적 특성 (특히 열 팽창 계수의 차이에 관하여)에 있어서의 임의의 부조화 영향을 최소화할 수 있다. 또한, 필름의 더 작은 미결정(crystallite) 구조 (일부 실시양태에서 3 내지 6 나노미터)는 필름의 구조에서 홀-페치(Hall-Petch) 강도를 현저히 증가시킨다.

<218> 일부 실시양태에서, 본 발명은 기관과 기관에 근접한 금속 산화물 코팅 사이의 열 팽창 계수의 차이를 감소시키는 방법을 제공한다. 일부 실시양태에서, 기관과 1종 이상의 금속 산화물 사이의 열 팽창 계수의 차이를 감소시키는 방법은 기관과 금속 산화물 사이에 확산된 코팅을 개재하는 것을 포함한다. 이러한 확산된 코팅을 개재하는 것은 1종 이상의 금속 화합물을 기관에 적용한 후, 1종 이상의 금속 화합물을 적어도 부분적으로 1종 이상의 금속 산화물로 전환시키는 것을 포함한다.

<219> 금속 산화물 코팅의 열 안정성은 일부 실시양태에서 코팅된 물질을 열 충격에 노출시켜 시험할 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물 코팅을 가지는 표면을 예컨대 현미경법에 의해 관측할 수 있다. 이어서, 표면을 예컨대 신

속한 가열 또는 신속한 냉각에 의한 열 충격에 노출시킬 수 있다. 신속한 냉각은 예를 들어 실온 또는 더 높은 표면을 액체 질소에 담그고, 표면을 액체 질소하에 당분간 유지시킨 후, 액체 질소로부터 표면을 제거하여 유발할 수 있다. 이어서, 표면을 다시 관측하여 열 충격으로 인해 금속 산화물 코팅이 박리되거나, 균열되거나, 또는 다른 경우에는 열화된 신호를 찾는다. 열 충격 시험을 반복하여, 있다면 주어진 정도의 열화가 관측되기 전에, 주어진 금속 산화물 코팅이 얼마나 많은 충격 주기를 견딜 수 있는지를 볼 수 있다. 따라서, 본 발명의 일부 실시양태에서, 1종 이상의 금속 산화물 코팅은 실온에서 액체 질소 온도의 1회 이상, 5회 이상, 10회 이상, 25회 이상, 50회 이상, 또는 100회 이상의 열 충격 주기를 견딘다.

<220> 본 발명의 방법의 일부 실시양태로부터 생성된 나노결정질 그래인의 평균 크기, 또는 직경은 약 50 nm 미만이다. 일부 실시양태에서, 금속 산화물의 나노결정질 그래인의 평균 크기는 약 1 nm 내지 약 40 nm 또는 약 5 nm 내지 약 30 nm의 범위이다. 또 다른 실시양태에서, 나노결정질 그래인의 평균 크기는 약 10 nm 내지 약 25 nm의 범위이다. 추가 실시양태에서, 나노결정질 그래인의 평균 크기는 약 10 nm 미만, 또는 약 5 nm 미만이다.

<221> 다른 실시양태에서, 본 발명은 2종 이상의 희토류 금속 산화물 및 1종 이상의 전이 금속 산화물을 함유하는 금속 산화물 코팅 (확산된 필름, 박막, 또는 확산된 필름 및 박막 둘다) 및 이러한 코팅을 포함하는 물품에 관한 것이다. 본 발명의 추가 실시양태는 세리아, 제2 희토류 금속 산화물 및 전이 금속 산화물을 함유하는 금속 산화물 코팅 (및 이를 포함하는 물품)에 관한 것이다. 일부 실시양태는 이트리아, 지르코니아 및 제2 희토류 금속 산화물을 함유하는 금속 산화물 코팅 (및 이를 포함하는 물품)에 관한 것이다. 일부 경우, 제2 희토류 금속 산화물은 백금 또는 다른 공지된 촉매 원소를 포함할 수 있다.

<222> 일부 실시양태에서, 표면에 적용되는 금속 화합물은 세륨 화합물을 포함하고, 금속 산화물 코팅은 산화세륨 (또는 세리아)을 포함한다. 다른 실시양태에서, 표면에 적용되는 금속 화합물은 지르코늄 화합물을 포함하고, 금속 산화물 코팅은 지르코니아를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 세륨 화합물 및 지르코늄 화합물을 모두 포함하는 용액이 적용되고, 생성된 금속 산화물 코팅은 세리아 및 지르코니아를 포함한다. 일부 경우, 본 발명의 방법에 의해 형성된 지르코니아는 평균 크기가 약 3 내지 9 nm인 결정 그래인을 포함하고, 본 발명의 방법에 의해 형성된 세리아는 평균 크기가 약 9 내지 18 nm인 결정 그래인을 포함한다. 나노구조형 지르코니아는 일부 실시양태에서 이트리아 또는 다른 안정화 종 단독으로 또는 조합으로 안정화될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 금속 산화물 코팅은 지르코니아, 이트리아 또는 알루미늄을 각각 단독으로 또는 다른 것들 중 하나 또는 둘 모두와의 조합을 포함한다.

<223> 추가 실시양태에서, 본 발명의 방법은 형성된 산화물 코팅 위에 유기실록산-실리카 조성물을 적용하고 코팅된 기관을 유기-규소 결합의 분해 없이 휘발성 성분을 조성물로부터 제거시킬 환경에 노출시키는 단계를 추가로 포함한다. 또한, 다른 처리를 산화물 코팅의 형성 후에 실행할 수 있다. 본원에 설명되는 바와 같이, 동일하거나 상이할 수 있는 추가 금속 산화물 코팅을 첨가할 수 있다. 일부 실시양태에서, 금속 산화물(들)은 에칭, 연마, 탄화, 질화, 페인팅, 분말 코팅, 도금 또는 애노드화될 수 있다. 일부 실시양태에서, 1종 이상의 금속 산화물은 하나 이상의 추가 코팅을 위한 결합 코트로서 기능한다. 이러한 추가 코팅은 본 발명에 따라 형성되는 것을 필요로 하지 않는다. 일부 실시양태는 결합 코트의 부재하에서는 표면에 부착되지 않는 추가 코팅을 허용하는 금속 산화물 결합 코트를 제공한다. 또한, 기관은 금속 산화물 코팅이 기관 상에 형성되기 전 또는 후에 열 처리를 수행할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 금속 산화물 코팅을 가지는 기관을 고온에서 어닐링하여 기관을 강화시킬 수 있다. 또 다른 예에서, 기관은 금속 산화물 코팅이 기관 상에 형성되기 전 또는 후에 절대 영도에 가깝게 유지될 수 있다. 열 처리에 적합한 온도는 거의 0 K 내지 수천 K의 범위이고, 액체 수소, 액체 헬륨, 액체 네온, 액체 아르곤, 액체 크립톤, 액체 제논, 액체 라돈, 액체 질소, 액체 산소, 액체 공기, 및 고체 이산화탄소 온도, 및 상기 및 다른 물질들의 혼합물, 공비혼합물 및 증기에 의해 얻어진 온도를 포함한다.

<224> 본 발명의 방법은 유체 가공 또는 수송 시스템의 주어진 성분의 제조 동안 또는 이후에 사용할 수 있다. 예를 들어, 1종 이상의 산화물 코팅을 파이프가 제조되었을 때, 또는 파이프를 유체 가공 또는 수송 시스템으로 조립한 후에 파이프 구획에 적용할 수 있다. 또한, 일부 실시양태에서, 본 발명의 방법은 통상적인 제조 단계에 혼입될 수 있다. 예를 들어, 파이프를 단접한 후, 이들은 종종 열 처리되어 단접 공정에 의해 도입되는 응력을 경감한다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 1종 이상의 금속 화합물은 단접 후 및 상기 열 처리 전에 적용된다. 상기 실시양태에서, 상기 하나의 열 처리는 1종 이상의 금속 화합물을 1종 이상의 금속 산화물로 전환시키고 단접-유도 응력을 경감시킨다.

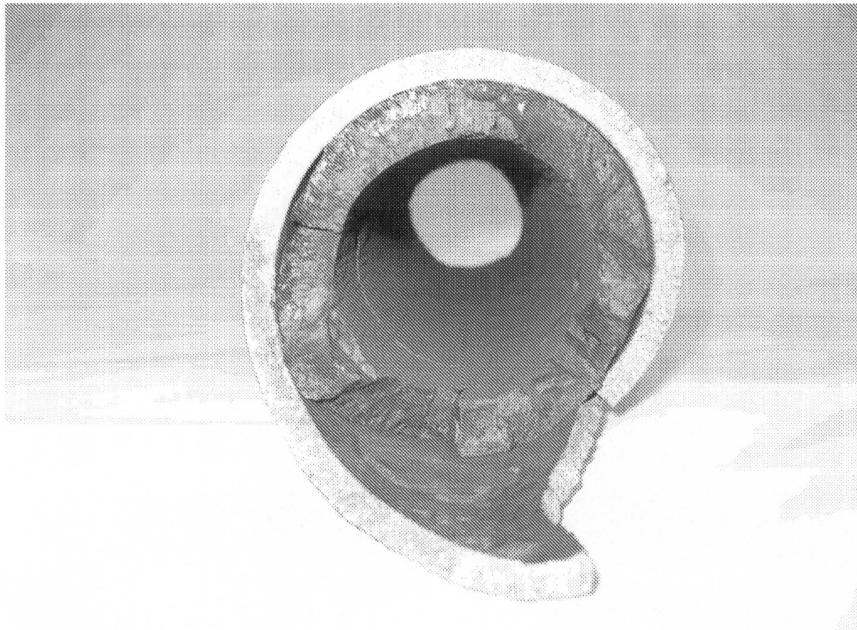
- <225> 본 발명의 방법은 매우 다양한 물질 상의 코팅의 사용을 허용할 수 있으며, 여기에는 이전에 CeO_2 및 ZrO_2 로 코팅되는 것이 불가능하다고 여겨졌던 세라믹 및/또는 고체 금속에의 CeO_2 및 ZrO_2 코팅의 적용이 포함된다. 본 발명의 일부 실시양태는 많은 기관을 손상시키거나 뒤틀리게 하지 않고, 독성 또는 부식성 수 물질을 생성하지 않고, 값비싼 자본 설비의 조달 없이 그대로, 또는 "현장에서" 수행될 수 있는 상대적으로 저온 방법을 제공한다.
- <226> 추가로, 다양한 실시양태에서 본 발명의 나노결정질 구조의 생성되는 침입형 경계의 특성은 전자 전도성을 감소시키면서 이온 전도성을 증가시키도록 선택된 구성요소로 이루어질 수 있거나, 또는 물질의 혼합된 전도성을 증가시키거나, 그의 다공성을 변형시키도록 선택된 구성요소로 이루어질 수 있다. 유사한 방식으로, 본 발명의 금속 화합물 조성물의 일부로서 제거화되는 다양한 구성요소의 적절한 선택을 통해 많은 다른 특성을 변경할 수 있다.
- <227> 본 발명의 일부 실시양태에서, 성분의 구조 중 적어도 일부를 포함하는 기관을 진공 챔버 내에 배치하고, 챔버를 탈기시킨다. 임의로는, 기관을, 예를 들어, 챔버에 도입된 기체로 또는 기관 설치 구조를 통해 유동하는 열 전달 유체에 의해 가열하거나 냉각시킬 수 있다. 기체를 도입할 경우, 산소-함유 기체에 의한 고온 철-함유 표면의 산화에 의한 것과 같은 의도하지 않은 방식으로 기관을 변경시키지 않도록 주의해야 한다. 기관이 원하는 온도에 도달하면 도입된 기체는 임의로는 탈기할 수 있다. 1종 이상의 금속 화합물, 예컨대 세륨(IV) 2-헥사노에이트의 증기는 진공 챔버에 들어가고 기관 상에 퇴적된다. 금속 화합물을 함유하는 유체 조성물의 특정 체적은 챔버의 크기 및 다른 요인에 따라 특정량의 화합물을 진공 챔버 내의 기관의 표면에 제공할 수 있다. 임의로는, 선택된 기체를 챔버에 배기되고 한 예에서 진공 챔버를 1 기압과 동등한 선택 압력으로 채운다. 챔버를 금속 화합물 중 적어도 일부를 산화물로 전환시키기에 충분한 온도, 예를 들어, 450°C 로, 전환 공정에 충분한 특정량의 시간, 예를 들어, 30분 동안 가열한다. 이 예에서, 세리아 층이 기관 상에 형성된다. 임의로는, 이 방법은 원하는 많은 여러번 반복하여 기관 상에 더 두꺼운 세리아 코팅을 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 성분은 주위 온도에 관하여, 예를 들어, 액체 질소 온도로 냉각시켜 침착 공정을 도울 수 있다. 다른 실시양태에서, 환원성 분위기를 사용하여 금속 산화물 중 적어도 부분을 금속으로 전환시킬 수 있다.
- <228> 다른 실시양태에서, 기관은 폴리비닐 클로라이드와 같은 1종 이상의 중합체를 포함할 수 있다. 중합체 기관은 금속 화합물을 가열하지만 기관은 현저한 정도로 가열하지 않는 임의의 기법으로 인해 금속 화합물을 산화물로 전환시키면서 가열 공정 동안 기관의 열화를 방지하기에 충분한 더 낮은 온도에서, 예를 들어, 액체 질소 온도에서 유지할 수 있다. 이러한 가열 기법의 예는 플래시 램프, 레이저 및 마이크로파 가열을 포함한다. 또한, 고온에의 노출에 의해 열화될 것인 물질을 동일한 기법을 사용하여 더 낮은 온도에서 유지할 수 있다. 예를 들어, 유리, 저-용융-온도 금속, 폴리카르보네이트 및 유사한 기관을 1종 이상의 금속 화합물을 1종 이상의 금속 산화물로 전환시키면서 더 차갑게 유지할 수 있다.
- <229> 본 발명의 방법을 수행하기 위해 사용되는 공정 기체에 관하여 본원에 사용되는 "고온"이라는 용어는 일반적으로 약 200°C 내지 약 1000°C , 예를 들어, 약 200°C 내지 약 400°C , 또는 약 400°C 내지 약 500°C , 약 500°C 내지 약 650°C , 약 650°C 내지 약 800°C , 또는 약 800°C 내지 약 1000°C 의 범위에서 금속 화합물을 금속 산화물로 전환시키기에 충분히 높은 온도를 의미한다. 본 발명의 일부 실시양태의 공정 동안 기체가 유체 수송 또는 가공 시스템을 통과할 때 시스템을 빠져 나가는 기체의 온도가 상기 주어진 범위 내에 있도록 더 높은 온도에서의 공정 기체를 사용할 수 있다.
- <230> 본원에 기재된 본 발명의 주어진 실시양태는 몇몇의 기본 개념 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나의 개념은 일반적으로 상기 기재된 기술적 특징에 부합하고 낮은 비용으로 제조할 수 있는 표면 처리에 관한 것이다. 또 다른 개념은 금속의 표면 상에 산화물 보호 필름을 형성하기 위한 방법에 관한 것이다. 또 다른 개념은 유체 수송 또는 가공 시스템의 내부 표면 상에 예방적 층을 형성하도록 개조된 2단계 방법에 관한 것이다. 또 다른 개념은 탄소 또는 다른 원소의 섬유성 성장에 내성하도록 표면 상에 나노결정질 지르코니아의 박막을 생성하는 것에 관한 것이다. 또 다른 개념은 코팅을 위한 경화 방법으로서 밀폐 시스템을 가열하는 방법을 사용하여 보호 코팅을 다양한 성분의 조립체에 적용하기 위한 수단에 관한 것이다.
- <231> 본 발명의 일부 실시양태에서, 침지 공정, 분무, 증착, 스와빙, 브러싱, 또는 파이프, 도관 또는 공정 장비의 내부 표면에 액체를 적용하는 다른 공지된 방법을 사용하여 액체 금속 화합물 조성물을 기관에 적용하여 산화성 코팅을 기관 상에 형성할 수 있다. 이 액체 금속 화합물 조성물은 일부 실시양태에서 용매 중에 카르복실산의 1종 이상의 희토류 금속 염 및 카르복실산의 1종 이상의 전이 금속 염을 포함한다. 이어서, 일단 조성물로 습윤되면, 표면을 금속 화합물 중 적어도 일부를 금속 산화물로 전환시킬 가열된 환경에 노출시켜 산화성 코팅을

기관 상에 형성한다.

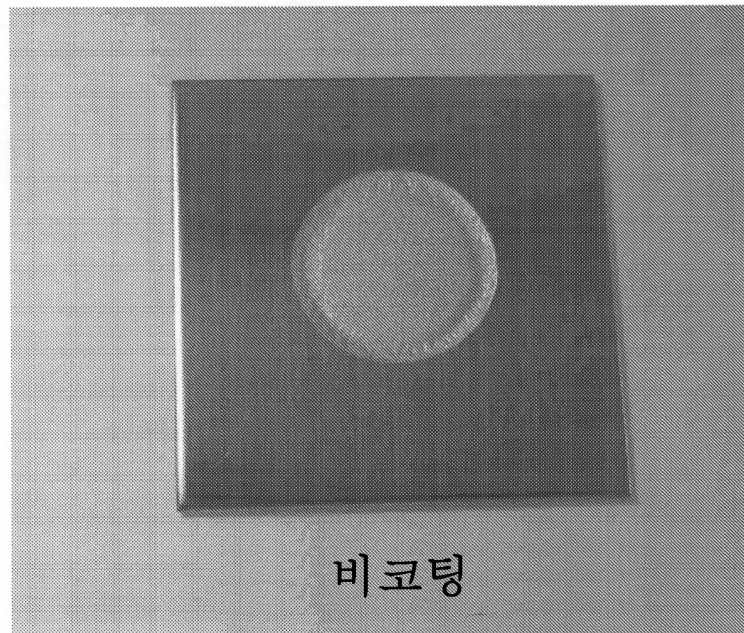
- <232> 전환 공정으로부터 생성된 금속 산화물 코팅, 예컨대 나노결정질 물질의 박막을 물질 기관에 적용하여 하나 이상의 얇은 보호 층을 형성한다. 금속 화합물의 추가 적용에 이어 전환 환경 노출 (예를 들어, 상기 기재된 수단을 통한 표면의 가열)을 수행하여 서로 적층된 다수의 층의 박막 산화물을 생성할 수 있다.
- <233> 이 방법을 사용하여 선택 적용을 위한 산소 함유 분자를 포함하는 나노결정질 구조를 생성할 수 있다. 별법으로, 생성된 나노결정질 구조는 금속 함유 화합물, 금속, 세라믹 또는 서멧을 포함할 수 있다.
- <234> 본 발명의 일부 실시양태에 대한 하나의 이점은 금속 화합물 조성물을 조립된 시스템에 적용한 후 고온 기체를 시스템을 통해 플러싱하여 전환 공정을 달성하여, 모든 내부 표면 상에 잘 분산된 금속 산화물 코팅을 생성하는 능력이다. 이는 특히 단점된 파이핑 시스템, 열 교환기 및 조립을 위해 단점을 사용하는 유사한 성분에 유리한데, 상기 단점은 전형적으로 단점 전에 파이프, 열 교환기 또는 다른 부품에 적용된 표면처리를 파괴시킨다. 단점 공정의 고온 조건은 모든 보호 코팅을 파괴시키는 경향이 있다. 본 발명은 공정 시스템의 모든 부품을 덮는 최종 금속 산화물 코팅을 생성하여, 단점 접합 및 그와 유사한 성분 내부를 위한 보호 코팅을 생성하는 방식을 제공한다.
- <235> 일부 실시양태의 경우, 덜 다공성인 박막을 생성하기 위해, 물질을 베이스 유체에 첨가하여 충전제 물질로서 작용시킬 수 있다. 이 방식으로, 조성물을 금속 화합물(들) 중 적어도 부분을 금속 산화물로 전환시킬 환경에 노출시키기 전에 액체 금속 화합물 조성물 중에 선택 원소의 나노입자를 포함시켜 완성된 코팅의 다공성을 변경한다. 더 조밀한 박막이 생성된다.
- <236> 금속 산화물을 순수한 금속으로 환원시키는 것이 바람직한 일부 적용에서, 처리된 기관은 산소 환원을 위한 공지된 수단을 사용하여 환원제, 예컨대 수소 또는 다른 공지된 환원제에 노출시킬 수 있다. 예를 들어, 350℃로 가열된 아르곤 중 7% 수소를 사용하여 특정 실시양태에서 백금을 형성할 수 있다. 예컨대 촉매 목적을 위해 바람직할 수 있는 다른 금속은, 예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐, 니켈, 세륨, 금, 은, 아연, 납, 레늄, 루테튬, 및 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

도면

도면1



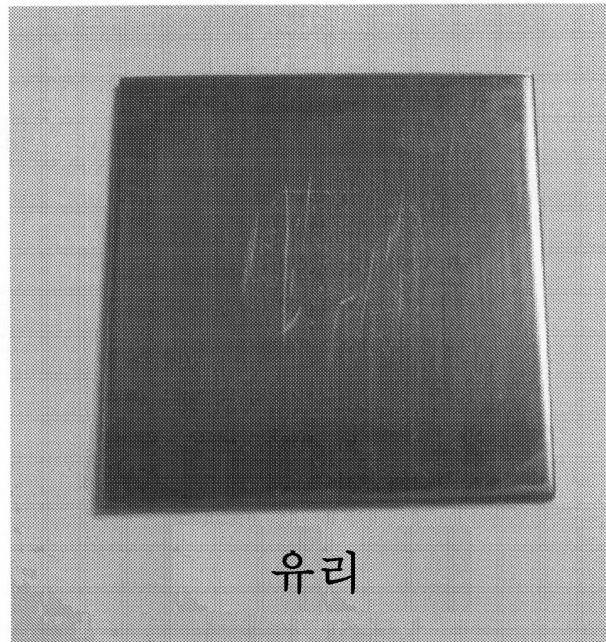
도면2



도면3

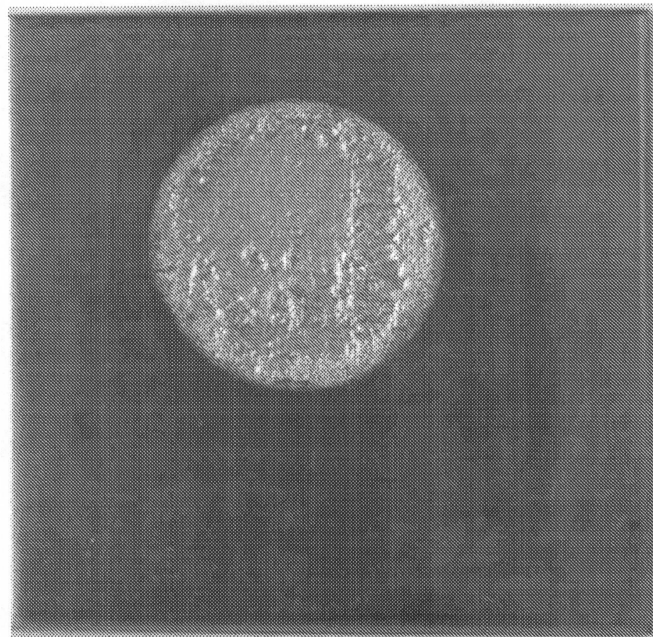


도면4

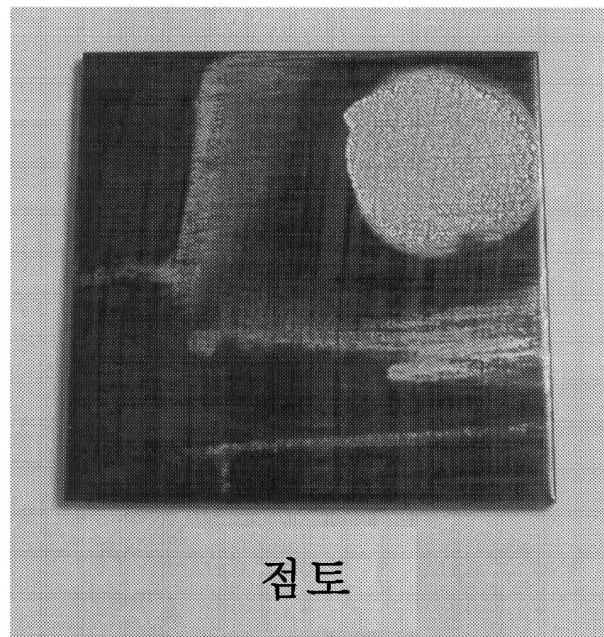


유리

도면5



도면6



도면7

