



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월07일

(11) 등록번호 10-2714343

(24) 등록일자 2024년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 35/00 (2006.01) C30B 29/20 (2006.01)(52) CPC특허분류
C30B 35/002 (2013.01)
C30B 29/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7022422

(22) 출원일자(국제) 2017년01월26일

심사청구일자 2022년01월12일

(85) 번역문제출일자 2018년08월03일

(65) 공개번호 10-2018-0113519

(43) 공개일자 2018년10월16일

(86) 국제출원번호 PCT/AT2017/000004

(87) 국제공개번호 WO 2017/132711

국제공개일자 2017년08월10일

(30) 우선권주장

GM 22/2016 2016년02월05일 오스트리아(AT)

(56) 선행기술조사문헌

JP2012107782 A*

JP06025855 A*

CN202011185 U*

CN104911707 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

플란제 에스이

오스트리아, 아-6600 로이테, 메탈베르크

플란제-슈트라체 71

(72) 발명자

마르크, 미하엘

오스트리아, 6471 아르츨 아이.피., 슈타이게 27

트락슬러, 한네스

오스트리아, 6600 레하쇼, 폴크스슬슈트라체 5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

민영준

전체 청구항 수 : 총 9 항

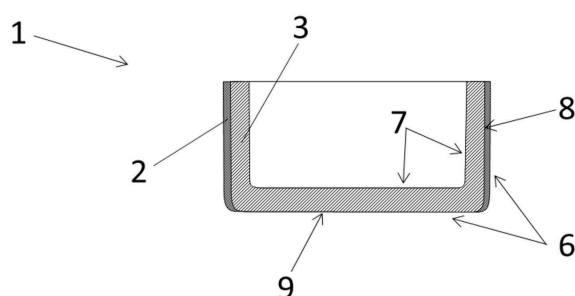
심사관 : 조성희

(54) 발명의 명칭 도가니

(57) 요약

본 발명은 텅스텐 또는 몰리브덴의 기본 재료로, 또는 텅스텐-계 또는 몰리브덴-계 재료로, 제조된 벽(3)을 갖는 도가니(1)로서, 벽(3)의 외측 면(6) 상에 그리고/또는 벽(3) 내에, 적어도 부분적으로, 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소에 대한 더 큰 친화도를 갖는 금속 재료로 제조된 장벽층(2)이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는, 도가니(1)에 관한 것이다.

대표도 - 도3a



(72) 발명자

오'설리반, 미하엘

오스트리아, 6600 에헨비홀, 운터리트 36베

크나블, 볼프람

오스트리아, 6600 로이테, 존넨비홀 1

로리히, 알렉산더

오스트리아, 6600 플라흐, 루스바흐베크 15

쉬프트너, 로베르트

오스트리아, 6632 에르발트, 테니스플라츠 7

명세서

청구범위

청구항 1

텅스텐 또는 몰리브덴의, 또는 텅스텐 또는 몰리브덴에 기초한 재료의, 기본 재료로 제조된 벽(3)을 갖는 도가니(1)로서,

벽(3)의 외측 면(6) 상에 그리고/또는 벽(3) 내에, 적어도 부분적으로, 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소에 대한 더 큰 친화도를 갖는 금속 재료로 제조된 장벽층(2)이 형성되어 있으며,

상기 장벽층(2)은 탄탈의, 또는 탄탈에 기초한 재료의, 저온 가스 분사에 의해 제조된 층으로서 형성되는 것을 특징으로 하는, 도가니(1).

청구항 2

제1항에 있어서,

장벽층(2)은 장벽층(2)과는 상이한 재료로 제조된 외측 층(5)에 의해 덮이는 것을 특징으로 하는, 도가니(1).

청구항 3

제1항에 있어서,

장벽층(2)은 벽(3)의 외측 1/3에 형성되는 것을 특징으로 하는, 도가니(1).

청구항 4

제1항에 있어서,

장벽층(2)은 90% 이상의 상대 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는, 도가니(1).

청구항 5

제1항에 있어서,

장벽층(2)은 95% 이상의 상대 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는, 도가니(1).

청구항 6

제1항에 있어서,

장벽층(2)은 25 μm 내지 500 μm 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는, 도가니(1).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 도가니(1)를 단결정 사파이어 또는 석영 유리를 제조하기 위한 도가니로서 이용하는 방법.

청구항 8

고온 응용을 위한 도가니(1)를 제조하기 위한 방법으로서,

다음의 단계들:

- 내화 금속 분말을 프레스 및 소결 함으로써, 그리고/또는 성형함으로써, 내화 금속의 기본 재료로 제조된 반가공품(10)을 제공하는 단계,
- 반가공품(10)의 외측 면(6)에, 저온 가스 분사에 의해, 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소에 대한 더 큰 친화도를 갖는 금속 재료로 제조된 장벽층(2)을 도포하는 단계

를 포함하며, 상기 장벽층(2)을 형성하는 재료로 탄탈 또는 탄탈에 기초한 재료가 사용되는, 고온 응용을 위한 도가니(1)를 제조하기 위한 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 장벽층(2)에, 추가 재료로 제조된 외측 층(5)이 도포되는 것을 특징으로 하는, 고온 응용을 위한 도가니(1)를 제조하기 위한 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 청구항 1의 전제부의 특징을 갖는, 도가니에, 특히 단결정 사파이어(single-crystal sapphire)를 제조하기 위한 도가니에, 관한 것이며, 또한 그러한 도가니를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유리의, 특히 석영 유리(fused quartz)의, 용융을 위해, 그리고 사파이어 단결정을 성장시킴에 있어서, 내화 금속으로 제조된 도가니를 이용하는 것은 종래 기술로부터 알려져 있다. 몰리브덴 또는 텅스텐 또는 이들의 합금의 기본 재료를 포함하는 도가니를 이용하는 것이 여기서 일반적이다. 본 발명과 관련하여 내화 금속은 주기율표에서 제4족(티타늄, 지르코늄, 및 하프늄)의, 제5족(바나듐, 니오븀, 탄탈)의, 제6족(크롬, 몰리브덴, 텅스텐)의, 금속들 그리고 또한 레늄을 포함하는 것으로 이해된다. 이러한 금속들의 특성은 높은 작업 온도에서 탁월한 치수 안정성과 다수의 용융물에 대한 화학적 저항성(chemical resistance)을 포함한다.

[0003] 고온 응용(예를 들어, 2000℃ 이상)에서 내화 금속으로 제조된 도가니의 이용에 영향을 미치는 것으로 드러난 문제는 도가니의 기본 재료 안으로 산소의 확산이다. 산소는, 예를 들어, 도가니에 공급된 충전 물질에서 비롯될 수 있다. 도가니의 기본 재료 안으로 확산된 산소는 도가니 기본 재료에 산화적 손상(oxidative damage)을 일으킬 수도 있다.

[0004] 일반적인 유형의 도가니들은 탄소-함유 분위기에서 흔히 사용된다. 탄소는, 예를 들어, 흑연으로 제조된 충전 장치 및/또는 가열 장치에서 비롯될 수 있다. 탄소는 도가니의 기본 재료 안으로 확산에 의해 이동할 수 있다. 내부로 확산된 탄소는 일반적으로 기본 재료와의 탄화물의 형성으로 이어지고, 결과적으로, 그 재료의 취화(embrittlement)로 이어진다.

[0005] 산소와 탄소의 공존은 특히 바람직하지 않은 것으로 입증되었다. 도가니 안으로 확산된 산소는 탄소와 재결합

하여 도가니의 블리스터링(blistering) 및 파괴를 초래할 수 있다.

[0006] 일본 특허 출원 JP2012107782는, 도가니 기본 재료에 산소용 게터 물질(getter material)을 제공하여, 임의의 내부로 확산된 산소가 게터 물질에 의해 결합되고 그에 따라 원치 않는 블리스터링이 없도록 하는 것을 제안한다. JP2012107782에서 제안된 게터 물질은 지르코늄, 하프늄 또는 탄탈이며, 이들은 도가니 기본 재료 내에 미세 분산 입자들의 형태로 존재한다. 도가니를 제조하기 위해, JP2012107782는, 도가니 기본 재료를 형성하는 금속이 게터 물질과 분말로서 혼합되고 그 결과 물질이 이후 가공되고 소결되어 도가니를 형성하는, 방법을 제안한다. 이 방법의 단점은 기본 재료 안으로 게터 물질의 도입이 성형(forming) 및/또는 추가 공정에 대해 제한을 초래한다는 것이다. 게터에 의한 용융물의 오염을 배제하는 것도 또한 가능하지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 개선된 도가니를 제공하는 것이며, 또한 도가니를 제조하기 위한 개선된 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 이러한 목적은 청구항 1의 특징을 갖는 도가니에 의해, 그리고 또한 청구항 13의 특징을 갖는 방법에 의해, 달성된다. 바람직한 실시형태들은 종속항들에 기재된다.

[0009] 도가니는 텅스텐 또는 몰리브덴으로 제조된, 또는 텅스텐 또는 몰리브덴에 기초한 재료로 제조된, 벽을 포함한다. 벽을 형성하는 재료는 도가니의 기본 재료라고 지칭된다.

[0010] 텅스텐에 기초한 재료는 적어도 50 at.%(원자 퍼센트)의 텅스텐을 갖는 재료로 이해된다. 이러한 재료는 텅스텐-계 합금이라고도 지칭된다. 몰리브덴에 기초한 재료는 적어도 50 at.%(원자 퍼센트)의 몰리브덴을 갖는 재료로 이해된다. 이러한 재료는 몰리브덴-계 합금이라고도 지칭된다. 통상적인 몰리브덴-계 합금의 가능한 예는 ML(molybdenum-lanthanum oxide, 몰리브덴-란탄 산화물) 또는 MoW(molybdenum-tungsten, 몰리브덴-텅스텐)을 포함한다. 불순물의 일반적인 양은 예를 들어 30 $\mu\text{g/g}$ 탄소, 10 $\mu\text{g/g}$ 수소, 10 $\mu\text{g/g}$ 질소, 40 $\mu\text{g/g}$ 산소에 이른다.

[0011] 벽의 외측 면 상에서 그리고/또는 벽 내에서, 적어도 부분적으로, 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소에 대한 더 큰 친화도(affinity)를 갖는 금속 재료로 제조된 장벽층의 구성을 통해, 도가니의 기본 재료 안으로 탄소의 내부 확산은 방지되거나 감소되고, 관련 단점들이 회피된다.

[0012] 친화도는 화학 반응의 원동력의 정도를 나타낸다. 이는, 예를 들어, 자유 엔탈피 (Gibbs energy, 깁스 에너지) 또는 반응에 의해 표현될 수 있다. 반응의 깁스 에너지 ΔG 가 양(positive)인 경우, 반응은 깁스 에너지의 공급에 따라서만 진행된다. 따라서, 반응의 반응의 깁스 에너지 ΔG 가 낮을수록, 반응물들의 친화도는 더 커진다. 따라서, 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소에 대한 더 큰 친화도는 장벽층에 예상되는 재료가 도가니의 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소와의 반응을 위한 더 큰 원동력을 갖는다는 것을 의미한다. 예를 들어, 탄화탄탈(tantalum carbide)을 형성하기 위한 탄소와 탄탈의 반응의 깁스 에너지는, 각각, 탄화텅스텐 또는 탄화몰리브덴을 형성하기 위한 탄소와 텅스텐 또는 몰리브덴의 반응의 깁스 에너지보다 낮다.

[0013] 장벽층은 바람직하게는 탄탈, 니오븀 또는 티타늄으로, 또는 탄탈, 니오븀 또는 티타늄에 기초한 재료로, 형성된다. 특히 바람직하게는, 장벽층은 탄탈로, 또는 탄탈에 기초한 재료로, 형성된다.

[0014] 출원인에 의한 실험에서, 본 발명의 장벽층은 도가니의 기본 재료 안으로 탄소의 내부 확산을 효과적으로 방지하는 것으로 나타났다. 이 방식으로, 예를 들어, 충전 물질로부터 또는 오븐 분위기(oven atmosphere)로부터 벽 안으로 넘어갈 수 있는, 산소와 함께, 기본 재료 안으로 확산된, 탄소에 의해 야기되는, 서두에 설명된 블리스터링이 효과적으로 방지된다.

[0015] 기본 재료의 침탄(carburization)(탄화(carbonizing))에 의한 저융점의 상(phase)의 형성이 장벽층에 의해 마찬가지로 방지된다. 여기서 특히 주목할 만한 것은 2200°C에서 17 at.%의 탄소와 몰리브덴에 대한 공융물(eutectic)의 형성이다. 장벽층은 도가니의 기본 재료 안으로 탄소의 내부 확산과 그에 따라 저융점 상의 형성을 방지한다.

[0016] 또한, 장벽층은, 탄화물의 형성에 의해 촉발되는, 도가니의 기본 재료에 대한 취화를 방지한다. 장벽층을 형성

하는 재료의 산소에 대한 높은 친화도의 결과로서, 장벽층은 산소를 결합시키며, 이는 이로써 전술된 블리스터 링에 더 이상 기여할 수 없고, 또한, 산소에 의해 도가니의 기본 재료를 공격할 수 없다.

- [0017] 장벽층은, 장벽층 없이는 도가니 벽을 통해 확산할 수 있는, 오염물질에 대해 충전 물질(예를 들어, 산화 알루미늄, Al_2O_3)의, 그리고 결과적으로 최종 생성물의, 보호부를 또한 형성한다.
- [0018] 도가니의 벽은 셸(shell)과 베이스(base)를 포함한다. 장벽층은 예를 들어 셸 위 또는 안에서만 형성될 수도 있다. 그러나, 그것은 셸 위 또는 안에서 그리고 베이스 위 또는 안에서 형성될 수도 있다. 그것은 베이스 안 또는 위에서만 형성될 수도 있다.
- [0019] 본 명세서의 맥락에서 "내부(interior)" 또는 "내측(inner)"은 도가니에 의해 형성된 캐비티(cavity)의 방향으로의 방향을 나타낸다. 반대로, "외부(exterior)" 또는 "외측(outer)"은 그 반대 방향을 나타낸다. 도가니에 의해 형성된 캐비티는 충전 물질을 수용하기에 적합하다.
- [0020] 바람직하게는, 장벽층은 도가니 벽의 외측 면 상에 형성된다. 벽의 외측 면은, 도가니의 사용 중에 충전 물질로부터 멀리 떨어진, 벽의 표면을 의미한다. 환언하면, 사용 중에 벽의 외측 면은 오븐 챔버(oven chamber)를 향하고 있다.
- [0021] 흑연질의 오븐 구성품 및 가열 전도체의 이용이 선호되기 때문에, 도가니의 사용 중에 탄소-함유 분위기가 흔히 존재한다.
- [0022] 도가니를 보호하기 위해 종래 기술에서 설명된 조치들, 즉 충전 물질이 충전 설비의 표면에 반응 및/또는 부착하는 것을 방지하기 위한, 보호층의 적용, 및/또는, 내부로 확산된 산소를 결합시키기 위한, 도가니의 기본 재료 안으로 게터 물질의 도입,과는 달리, 본 발명은 완전히 다른 경로를 취한다.
- [0023] 장벽층은 기본 재료보다 탄소에 대한 친화도가 더 큰 금속 재료로 형성되기 때문에, 도가니의 사용 중에 제공되는 탄소와의 탄화물은 우선적으로 장벽층에서 형성된다.
- [0024] 이는 탄탈의 장벽층의 예를 이용하여 보다 상세하게 논의될 수 있다. 탄탈과 탄탈의 합금들은 몰리브덴, 텅스텐 또는 그 합금들보다 탄소에 대한 더 큰 친화도를 갖는다. 이는, 예를 들어, 각각, 탄탈과, 몰리브덴과 그리고 텅스텐과, 탄소의 반응 엔탈피의 비교로부터 명백하다; 이와 관련하여, 예를 들어, E. Fromm and E. Gebhardt (eds.): Gase und Kohlenstoff in Metallen [Gases and carbon in metals], Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1976 참조.
- [0025] 따라서, 탄소-함유 오븐 분위기에서 탄탈 장벽층을 갖는 본 발명의 도가니의 사용 중에, 탄화탄탈이 장벽층에서 형성된다. 이용 가능한 탄소의 양에 따라 그리고 도가니의 사용 기간에 따라, 전체 장벽층이 반응하여 탄화탄탈을 형성한다. 형성되는 상(phase)들은 $TaC_{0.5}$ (대체 표기법으로, Ta_2C 라고도 지칭됨)와, 탄소 공급이 충분한 경우, 궁극적으로 TaC 이다.
- [0026] 따라서, 성형체의 기본 재료 안으로 탄소의 확산을 방지하는 장벽층의 작용 메커니즘은 초기에, 장벽층에서 탄화탄탈을 형성하기 위한, 내부로 확산하는 탄소의 소모이다. 탄소가 도가니의 사용 수명을 넘어서 계속 제공되는 경우, 형성되는 탄화물 층을 통한 탄소의 확산 속도는 상당히 감소되고 도가니의 기본 재료 안으로 탄소의 추가 확산은 효과적으로 억제된다. $TaC_{0.5}$ 또는 TaC 안으로 탄소의 확산 속도는 몰리브덴 안으로 탄소의 확산 속도보다 배수만큼 낮으며, 다음의 표에서 도시하는 바와 같다:

표 1

[0027]	매트릭스(Matrix)	원소	2100℃에서의 D (cm^2/s)
	Mo	C	$(6 - 9) \times 10^{-6}$
	$TaC_{0.5}$	C	4×10^{-8}
	TaC	C	7×10^{-9}

- [0028] 첫 번째 칼럼에서 "매트릭스(Matrix)"는 그것을 통해 두 번째 칼럼 "원소"에 표시된 원소가 확산하는 매트릭스를 나타낸다. 세 번째 칼럼 "2100℃에서의 D (cm^2/s)"는 2100℃의 온도에서 각각의 매트릭스에서 원소의 확산

계수를 cm^2/s 로 나타낸다. 수치들은 금속에서의 확산에 관련된 핸드북들로부터 가져온 것이다; 예를 들어, E. Fromm and E. Gebhardt (eds.): Gase und Kohlenstoff in Metallen [Gases and carbon in metals], Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1976, Smithells Metals Reference Book, editors E.A. Brandes and G.B. Brook, 7th edition (1992), 및 Diffusion Data, vol. 1, No. 1 (1967) 참조.

- [0029] 각각, 몰리브덴, $\text{TaC}_{0.5}$, 및 TaC 안으로 탄소의 확산 계수들의 비교로부터, 탄화탄탈, $\text{TaC}_{0.5}$ 및/또는 TaC 안으로 탄소의 확산 속도가 몰리브덴 안으로보다 몇 자릿수만큼 낮다는 것이 분명하다.
- [0030] 이는 장벽층이 탄소에 대한 효과적인 확산 장벽을 형성한다는 것을 분명히 한다. 탄탈에 대해 상기 예와 관련하여 논의된 바와 같이, 기본 재료보다 탄소에 대한 친화도가 큰, 다른 금속 재료들로 제조된 장벽층이 또한 유사하게 효과적이다. 장벽층에 대한 대안적인 적합 재료의 선택을 위해, 전술한 문헌 및/또는 관련 표가 참조될 수 있다.
- [0031] 본 발명과 관련하여, 장벽층은 연속적인 그리고 실질적으로 조밀한 층인 것으로 이해된다.
- [0032] 이러한 장벽층은 도가니의 벽의 바로 외측 면 상에 형성될 수 있다.
- [0033] 장벽층이 도가니의 벽 내에 형성되는 것을 마찬가지로 고려할 수 있다.
- [0034] 장벽층과는 상이한 재료로 제조된, 바람직하게는 도가니를 형성하는 기본 재료로 제조된, 외측 층에 의해, 장벽층이 덮일 수 있으며, 바람직하게는 완전히 덮일 수 있다.
- [0035] 이 변형형태는, 예를 들어, 외측 층인 추가 층을 장벽층에 도포함으로써 실현될 수 있으며, 외측 층은 바람직하게는 도가니의 기본 재료를 또한 형성하는 재료로 형성된다. 몰리브덴으로 제조된 도가니의 경우, 이는 몰리브덴으로 된 외측 층이 장벽층에 도포된다는 것을 의미한다. 이 변형형태에서, 장벽층은 몰리브덴으로 제조된, 외측 층인, 추가 층에 의해 보호된다. 이는 - 예를 들어, 도가니 내에서 용융된 산화 알루미늄의 분해 생성물에 의한 - 산화로부터 장벽층을 보호하기 위해 특히 유리한 것으로 입증되었다. 이러한 유형의 외측 층은, 장벽층을 포함하는, 도가니가 장벽층이 저항성이 없는 조건에서 사용되어야 할 때 또한 특히 유리하다. 이것의 일례는 탄탈 및/또는 탄탈 합금으로 제조된 장벽층에 대한 수소 분위기이다. 외측 층은 또한 장벽층으로부터의 있을 수 있는 오염물질에 대해서 충전 물질을 보호하는 역할을 한다.
- [0036] 산화로부터 장벽층을 보호하는 상이한 재료로 된 외측 층을 제조하는 것이 제공될 수도 있다. 예를 들어, 열분사(thermal spraying)에 의해 도포된, 알루미늄 산화물 층으로 제조된, 세라믹 층이, 예를 들어, 고려될 수 있다.
- [0037] 장벽층이 벽 위에뿐만 아니라 장벽층이 벽 내에 형성되는 것도 또한 가능하다. 이 변형형태는 도가니의 벽이 외부에 장벽층을 구비하고 또한 장벽층이 도가니의 벽 내부에 형성되는 경우를 설명한다. 이러한 방식으로, 탄소의 확산에 대한 특히 높은 장벽 효과가 달성될 수 있다. 환언하면, 이 경우, 도가니의 벽은 층 집합체(layer assembly)로 이루어진다.
- [0038] 외측 층은 장벽층을 바람직하게는 완전히 덮는다. 그러나, 외측 층이 장벽층의 일부 영역만 덮는 것을 고려할 수도 있다.
- [0039] 장벽층은 벽의 외측 1/3(outer third)에 형성되는 것이 바람직하다. 환언하면, 이는 도가니 사용 조건 하에서 오븐 분위기를 향하는 도가니의 벽 두께의 3분의 1에 장벽층이 배치되는 것을 의미한다. 이는, 도가니의 벽의 단면에 기초하여, 장벽층이 바람직하게는 외측에 위치한다는 것을 나타낸다.
- [0040] 이것이 달성하는 바는, 임의의 내부로 확산하는 탄소가 - 도가니의 단면에 기초하여 - 외부 영역에서 즉시 결합되고, 보다 내부에 위치되는 도가니의 영역 안으로의 확산이 방지되는 것을 보장한다는 것이다.
- [0041] 장벽층이 실질적으로 조밀한 층으로서 형성되는 경우가 특히 유리하다. 이러한 태양은 도가니의 기본 재료 안으로 탄소의 확산에 대한 연속 장벽에 관하여 유리하다. 장벽층이 공공(vacancies) 또는 상당한 다공성을 나타내는 경우, 탄소의 확산에 대한 효과적인 장벽이 존재하지 않을 것이다.
- [0042] 유리하게는, 상기 층은 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 99% 이상의 상대 밀도를 갖는다. 상대 밀도는 다공도에 대한 보수(complement)이다; 즉, 95%의 상대 밀도는 5%의 장벽층 다공도에 해당한다. 상대 밀도는, 예를 들어, 장벽층의 연마된 부분에서 정량적 구조 분석에 의해, 측정될 수 있다.
- [0043] 바람직하게는, 장벽층은 25 μm 내지 500 μm , 바람직하게는 100 μm 내지 300 μm 의 두께를 갖고, 보다 바람직하게

는 175 μm 내지 225 μm 의 두께를 갖는다. 이러한 층 두께들은 효과적이고 비용-효율적인 것으로 실험에서 밝혀졌다.

- [0044] 장벽층은 슬러리 공정(slurry process)에 의해 제조된 층으로서 형성될 수도 있다. 슬러리 공정의 특징들은 이하에서 설명된다.
- [0045] 바람직하게는, 보호층은 열 분사 층(thermal spray layer)으로서 형성된다.
- [0046] 특히 바람직하게는, 장벽층은 저온 가스 분사(cold gas spraying)에 의해 제조된 층으로서 형성된다. 알려진 저온 가스 분사(또는 CGS) 공정에서는, 분말 입자들이 매우 높은 운동 에너지와 낮은 열 에너지를 갖고서 캐리어 재료(carrier material)에 도포된다. 분말 입자들은 노즐(nozzle) 내에서 공정 가스에 의해 통상적으로 300 내지 1200 m/s의 속도로 가속되고 기관 상에 피복된다.
- [0047] 당업자는 저온 가스 분사를 통해 제조된 층을 대안적으로 제조된 층과 용이하게 구별할 수 있다. 결과적인 층의 입자들은, 적어도 부분적으로, 냉간 변형(cold deformation)을 겪으며, 열 분사 공정과 비교하여 높은 경도를 특징으로 한다. 저온 가스 분사를 통해 제조된 층은 낮은 다공도의 의미에서 높은 상대 밀도를 갖는다. 또한, 저온 가스 분사의 경우, 코팅 재료는 용융되지 않으며, 공정-관련 산화가 일어나지 않는다.
- [0048] 바람직하게는, 장벽층은 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소에 대한 더 큰 친화도를 갖는 금속 재료를 적어도 90 중량퍼센트(wt%) 포함한다.
- [0049] 단결정 사파이어 또는 석영 유리를 제조하기 위한 도가니로서의 도가니의 이용이 특히 바람직하다. 사파이어 단결정의 제조의 경우에, 도가니에 산화 알루미늄(Al_2O_3)이 일반적으로 제공되고, 도가니 내의 산화 알루미늄은 약 2050°C의 용융 온도까지 오븐 내에서 가열된다. 추가 공정 단계들은 용융된 산화 알루미늄으로부터 사파이어 결정이 인상(pulling)되고 제거되는 방식에 있어서 상이하다. 일반적인 공정들로는, 예를 들어, 키로폴러스 공정(Kyropoulos process), HEM 공정(heat exchanger method) 또는 EFG 공정(edge-defined film-fed growth)이 있다.
- [0050] 본 발명의 도가니를 제조하기 위한 방법은 다음의 단계들:
- [0051] - 내화 금속 분말을, 바람직하게는 몰리브덴 또는 텅스텐 또는 이들의 분말 혼합물을, 프레싱 및 소결 함으로써, 그리고/또는 성형함으로써, 반가공품을 제공하는 단계,
- [0052] - 반가공품의 외측 면에, 열 분사에 의해, 특히 저온 가스 분사에 의해, 또는 슬러리 공정에 의해, 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소에 대한 더 큰 친화도를 갖는 금속 재료로 제조된 장벽층을 도포하는 단계
- [0053] 를 포함한다.
- [0054] 장벽층의 적용 단계 이전에, 코팅될 반가공품의 표면들을 블라스팅(blasting) 하는 단계가 선택적으로 제공될 수 있다. 블라스팅에 의해, 예를 들어 샌드 블라스팅(sand blasting)에 의해, 반가공품의 표면은 이후에 도포되는 층이 더욱 효과적으로 부착되도록 준비된다.
- [0055] 본 명세서의 맥락에서, "반가공품"은 장벽층의 도포 이전의 도가니를 나타낸다. 따라서, 도가니와 마찬가지로, 반가공품은 적어도 하나의 벽을 갖는다. 도가니에 대해 설명된 기하학적 관계들은 반가공품에 대해서 동등하게 유효하다.
- [0056] 반가공품은, 예를 들어, 내화 금속 분말을, 특히 텅스텐 또는 몰리브덴, 또는 이들의 분말 혼합물을, 프레싱 및 소결 함으로써 제조된다. 내화 금속 분말은, 예를 들어, 순수 몰리브덴 분말 또는 순수 텅스텐 분말일 수 있다.
- [0057] 그러나, 분말 형태의 내화 금속 합금을 사용하는 것도 또한 가능하다. 내화 금속들 또는 그 합금들의 분말 혼합물을 사용하는 것도 마찬가지로 가능하다.
- [0058] 분말의 프레싱 및 소결을 수반하는 제조 경로는 프레싱된-소결된(pressed-sintered)에 해당하는 "p/s"로 일반적으로 지칭된다.
- [0059] 대안으로, 반가공품은 성형 작업에 의해 얻어질 수도 있다. 이러한 목적을 위해, 예를 들어, 금속 시트(metal sheet)가 딥-드로잉되거나(deep-drawn) 프레스-성형된다(press-formed). 또 다른 가능성은 시트 금속의 굽힘(bending)에 의한 반가공품의 제조이다.

- [0060] 반가공품은 실린더 슬리브(cylinder sleeve)의 형태로 표면 셀을 먼저 제조하고 그것을, 컵(cup)이 얻어지도록, 베이스 부분에 결합함으로써 얻어질 수도 있다. 이러한 목적을 위해, 예를 들어, 실린더 슬리브가 컵 베이스 내의 중앙 개구부(central opening) 안으로 삽입되고 펀칭(punching)에 의해 결합된다. 펀칭의 결과로서, 슬리브와 컵 베이스는 변형되고, 그에 따라 리벳-형 연결부(rivet-like connection)가 형성된다.
- [0061] p/s 반가공품이 성형의 셰이핑 단계(shaping step)에 투입되는 것을 마찬가지로 고려할 수 있다.
- [0062] 이어서, 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소에 대한 더 큰 친화도를 갖는 금속 재료로 제조된 장벽층이 반가공품의 벽의 외측 면에, 열 분사에 의해, 특히 저온 가스 분사에 의해, 또는 슬러리 공정에 의해, 도포된다.
- [0063] 저온 가스 분사의 대안들은, 예를 들어, 진공 플라즈마 용사(vacuum plasma spraying, VPS) 또는 물리적 기상 증착(physical vapor deposition, PVD)을 포함한다. 그러나, 저온 가스 분사에 비해 VPS 공정의 낮은 수율(yield) 때문에, 그리고 PVD 공정에서 느린 층 형성 때문에, 이러한 대안들은 저온 가스 분사보다 일반적으로 덜 비용-효율적이다. 수율은 사용된 재료에 대한 층의 형성에 실제로 기여하는 재료의 비율을 나타낸다.
- [0064] 장벽층을 도포하기 위해 슬러리 공정이 또한 고려될 수 있다. 이 경우, - 예를 들어, 탄탈과 같은 - 분말 형태의 코팅 재료는 유기 바인더(organic binder)와 함께 슬러리로 가공되고, 이 슬러리는 코팅될 표면에 도포된다. 이 공정은, 바인더를 제거하고 분말 층을 고체화하기 위해, 열 처리를 필요로 한다.
- [0065] 추가 재료로, 바람직하게는 도가니의 기본 재료를 형성하는 재료로, 제조된 추가 층을, 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소에 대한 더 큰 친화도를 갖는 금속 재료로 제조된 장벽층에, 도포하는 것이 제공될 수 있다.
- [0066] 본 발명은 제조 예에 의해 보다 상세하게 설명된다:
- [0067] 도가니를 위해, 몰리브덴 분말을 프레싱 및 소결 함으로써 몰리브덴으로부터 반가공품이 제조되었다. 이미 설명한 바와 같이, 프레싱 및 소결을 수반하는 제조 경로의 경우 분말 상에서 셰이핑이 수행된다.
- [0068] 반가공품의 외측 표면 셀은 저온 가스 분사에 의해 탄탈로 코팅되었다. 사용된 코팅 재료는 시중에서 구할 수 있는 탄탈 분말(H.C. Starck GmbH, Laufenburg의 Amperit 151.065)이었다.
- [0069] 사용된 코팅 파라미터들은 다음과 같았다:
- [0070] - 공정 가스 : 질소
- [0071] - 공정 가스 압력 : 38 bar
- [0072] - Ta 분말 이송 속도 : 46 g/min
- [0073] - 공정 가스 온도 : 800°C
- [0074] - 코팅건(coating gun) - 베이스바디(base body) 거리 : 40 mm
- [0075] 코팅은 중첩된 궤도(overlapping tracks)에서 수행되었고, 약 280 μm 의 층 두께에 도달할 때까지 계속되었다.
- [0076] 결과적인 장벽층은 약 99.5%의 상대 밀도를 가졌으며, 또는, 달리 표현하면, 0.05%의 기공 분율을 가졌다. 기공 분율은 연마된 부분으로서 장벽층의 주사 전자 현미경 사진으로부터 표면 분석에 의해 측정되었다.
- [0077] 실험에서, 도가니의 코팅된 면에 탄소가 제공되었고, 도가니는 2100°C에서 6시간 동안 열-처리되었다. 이후 수행된 금속 조직 조사에서 몰리브덴 기본 재료 내에 탄화물의 형성이 보이지 않았다. 반면, 코팅되지 않은 표준 샘플의 경우, 몰리브덴 기본 재료 내에서 탄화물의 상당한 형성이 발견되었다. 따라서, 탄탈 장벽층은 도가니의 기본 재료 안으로 탄소의 확산 및 이와 관련된 부정적인 영향들을 효과적으로 방지한다.
- [0078] 또 다른 제조 예에서, 50 μm 두께의 추가 몰리브덴 층이 대기 플라즈마 용사(atmospheric plasma spray, APS) 공정을 통해 탄탈 장벽층에 도포되었다. 대안으로, 도포는 CGS에 의해 수행될 수도 있다.
- [0079] 탄탈에 대한 제조 예와 관련하여 논의된 바와 같이, 본 발명은 탄탈에 한정되지 않는다.
- [0080] 장벽층은 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소에 대한 더 큰 친화도를 갖는 다른 금속 재료들로 구현될 수도 있다. 이미 확인된 또 다른 후보들로는 니오븀과 티타늄, 그리고 니오븀 또는 티타늄에 기초한 재료들이 있다. 장벽층에 대한 또 다른 적합한 재료들의 선택에 관해, 전술한 문헌 및/또는 관련 표가 참조될 수 있다.
- [0081] 특히 바람직하게는, 장벽층은 탄탈로, 또는 탄탈에 기초한 재료로, 형성되는데, 왜냐하면 탄탈이 장벽 효과 및 저항성과 관련하여 특히 균형 잡힌 특성들을 갖기 때문이다.

발명의 효과

[0082] 본 발명에 의하면 개선된 도가니가 제공되며, 또한 도가니를 제조하기 위한 개선된 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0083] 본 발명은 이하에서 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명된다.

도 1은 보호층을 갖는 도가니를 도시한다 (종래 기술).

도 2는 기본 재료 내에 게터 물질이 분산되게 매립된 도가니를 도시한다 (종래 기술).

도 3a 및 도 3b는 각각 본 발명의 도가니를 도시한다.

도 4는 또 다른 예시적인 실시형태의 본 발명의 도가니를 도시한다.

도 5는 연마된 부분으로서 본 발명의 장벽층의 광학현미경 사진을 도시한다.

도 6은 연마된 부분으로서 추가 외측 층을 구비한 본 발명의 장벽층의 광학현미경 사진을 도시한다.

도 7은 본 발명의 도가니를 제조하기 위한 방법의 개략도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0084] 도 1은 도가니(1)의 벽(3)의 내측 면에 보호층(S)을 구비하는 종래 기술 도가니를 도시한다. 보호층(S)은 도가니(1)에 대한 충전 물질(4)의 반응 및/또는 부착을 방지한다. 도가니(1)의 벽(3)은, 예를 들어, 몰리브덴으로 이루어진다. 보호층(S)은, 예를 들어, 텅스텐으로 이루어진다.

[0085] 도 2는 도가니(1)의 기본 재료 내에 분산되게 매립된 게터 물질(G)을 구비하는 종래 기술 도가니(1)를 도시하며, 게터 물질(G)은 점들의 형태로 개략적으로 도시된다. 적합한 게터 물질(G)은, 지르코늄, 하프늄 또는 탄탈과 같이, 산소 친화성을 갖는 원소들을 포함한다. 게터 물질(G)은 도가니(1)의 기본 재료 안으로 확산되는 산소 및/또는 탄소와 같은 원소들을 결합시킬 수 있다.

[0086] 도 3a는 제1 예시적인 실시형태로 본 발명에 따른 도가니(1)를 도시한다.

[0087] 방향을 결정하기 위해, 도가니(1)의 외측 면(6)과 내측 면(7)은 도 3a를 이용하여 도시된다. 도가니(1)는 표면 셀(8)과 베이스(9)를 갖는다. 본 예시적인 실시형태에서, 표면 셀(8)은 실린더형(원통형) 표면이고, 베이스(9)는 원형 표면이다. 그러나, 도가니(1)는 실린더 형상으로부터 벗어난 형상을 가질 수도 있다.

[0088] 장벽층(2)은 벽(3)의 외측 면 상에서 연속적인 그리고 조밀한 층으로서 형성된다. 본 예시적인 실시형태에서, 장벽층(2)은 저온 가스 분사에 의해 도포되는 탄탈 층으로서 구현된다. 도 3a에 따른 본 예시적인 실시형태에서, 장벽층(2)은 도가니(1)의 표면 셀(8) 상에만 구현된다.

[0089] 도 3b에 도시된 바와 같이, 장벽층(2)이 베이스(9)의 외측 면 상에도 또한 구현되는 것이 마찬가지로 가능하다.

[0090] 도 4는 또 다른 예시적인 실시형태에서 본 발명의 도가니(1)를 도시한다.

[0091] 장벽층(2)은 도 3a의 예시적인 실시형태에서와 같이 구현된다. 그러나, 본 예시적인 실시형태에서, 장벽층(2)은 제2 층인 외측 층(5)에 의해 또한 둘러싸이며, 제2 층인 외측 층(5)은 바람직하게는 도가니(1)의 기본 재료를 형성하는 재료로 구성된다. 따라서, 몰리브덴으로 제조된 도가니(1)의 경우, 외측 층(5)은 몰리브덴으로 형성된다. 외측 층(5)은, 장벽층(2)을 포함하는 도가니(1)가, 장벽층(2)이 저항성이 없는, 조건에서 사용되어야 할 때, 특히 유리하다. 이것의 일례는 탄탈 또는 탄탈 합금으로 제조된 장벽층(2)에 대한 수소 분위기이다.

[0092] 도 5는 일 예시적인 실시형태에서 본 발명의 도가니(1)의 벽(3)의 일부의 연마된 부분에서 장벽층(2)의 광학현미경 사진을 도시한다. 방향을 위해, 벽(3)에서의 현미경 사진의 위치가 도시되어 있다.

[0093] 장벽층(2)은 도가니(1)의 벽(3)에 저온 가스 분사에 의해 도포된다. 장벽층(2)과 벽(3) 사이에서, Kirkendall 기공으로 알려진 기공들을 볼 수 있으며, 이들은 도가니(1)의 열 처리의 결과로서 형성되었다. 본 실시예에서 장벽층(2)의 두께는 약 280 μm 이다.

[0094] 도 6은 또 다른 예시적인 실시형태에서 본 발명의 도가니(1)의 벽 일부의 연마된 부분에서 장벽층(2)의 또 다른 예시적인 실시형태의 광학현미경 사진을 도시한다. 방향을 위해, 벽(3)에서의 현미경 사진의 위치가 도시되어

있다. 장벽층(2)은 저온 가스 분사에 의해 도가니(1)의 벽(3)에 도포된다. 추가 층인 외측 층(5)이 장벽층(2)에 도포된다. 본 실시예에서, 외측 층(5)은 APS에 의해 도포된 폴리브덴 층이다.

[0095] 도 7은 본 발명의 도가니(1)를 제조하기 위한 방법을 개략적으로 도시한다.

[0096] 단계 I :

[0097] 내화 금속 분말을, 바람직하게는 폴리브덴 또는 텅스텐, 또는 이들의 분말 혼합물을, 프레싱 및 소결 함으로써, 그리고/또는 성형함으로써, 반가공품(10)을 제공하는 단계.

[0098] 도면의 좌측 절반에는, 반가공품(10)의 제조를 위한 두 가지 대체 경로가 도시되어 있다. 경로 A(Route A)에 따르면, 반가공품(10)은, Mo, W 또는 이들의 분말 혼합물 또는 합금화된 분말로 제조된, 출발 분말의 프레싱 및 소결을 통해 제조된다.

[0099] 경로 B(Route B)에 따르면, 반가공품(10)은, 성형에 의해 미리 제조된, 표면 셀(8)과 베이스(9)의 접합을 통해 제조된다. 대안으로, 반가공품(10)은 딥-드로잉(deep-drawing) 또는 프레스-성형(press-forming)을 통해 제조될 수도 있다.

[0100] 단계 II :

[0101] 이어서, 기본 재료보다 탄소 및/또는 산소에 대한 더 큰 친화도를 갖는 금속 재료로 제조된 장벽층(2)이 열 분사에 의해, 특히 저온 가스 분사에 의해, 반가공품(10)의 벽(3)의 외측 면(6)에 도포된다. 장벽층에 적합한 재료의 예로는 탄탈, 니오븀 또는 티타늄, 또는 탄탈, 니오븀 또는 티타늄에 기초한 재료들 - 예를 들어, 이들의 합금들이 있다.

[0102] 단계 III :

[0103] 장벽층(2)이 구비된 본 발명의 도가니(1)가 얻어진다.

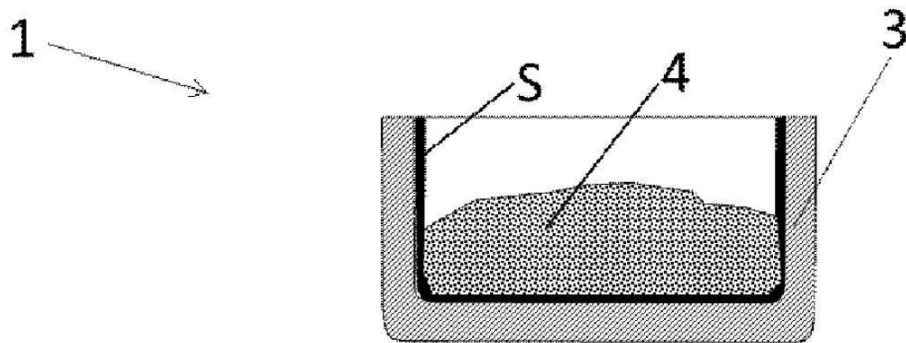
부호의 설명

[0104]	1	도가니	2	장벽층
	3	벽	4	충전 물질
	5	외측 층	6	도가니의 외측 면
	7	도가니의 내측 면	8	도가니의 표면 셀
	9	도가니의 베이스	10	반가공품
	G	게터 물질	S	보호층

도면

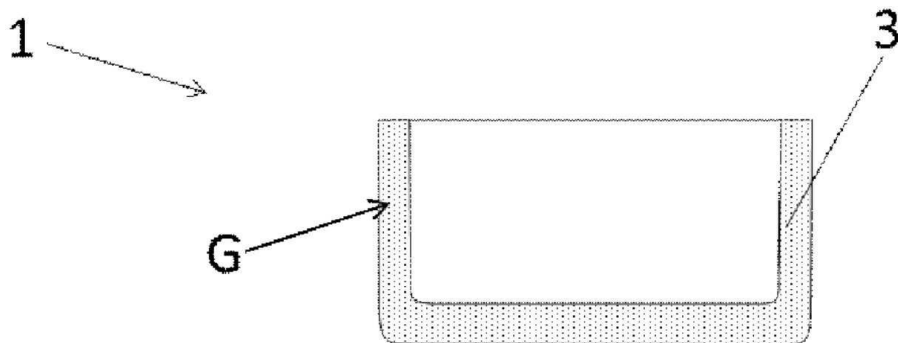
도면1

Prior Art

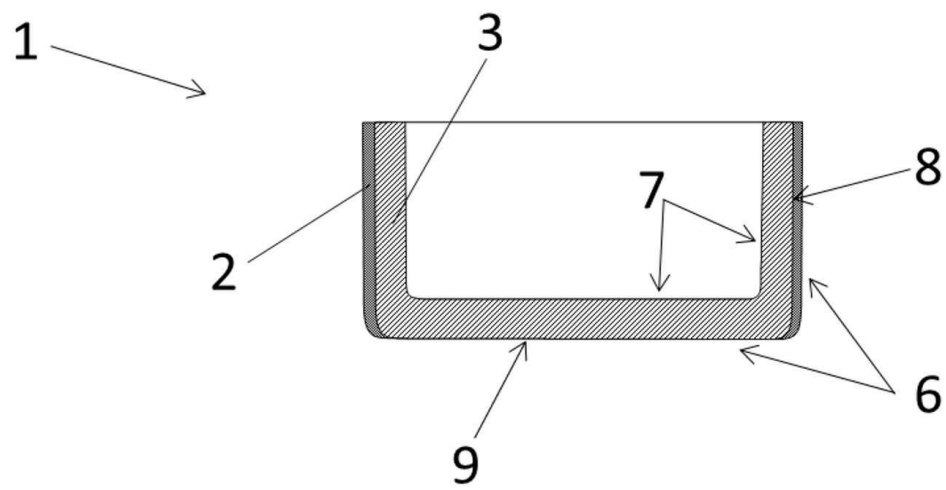


도면2

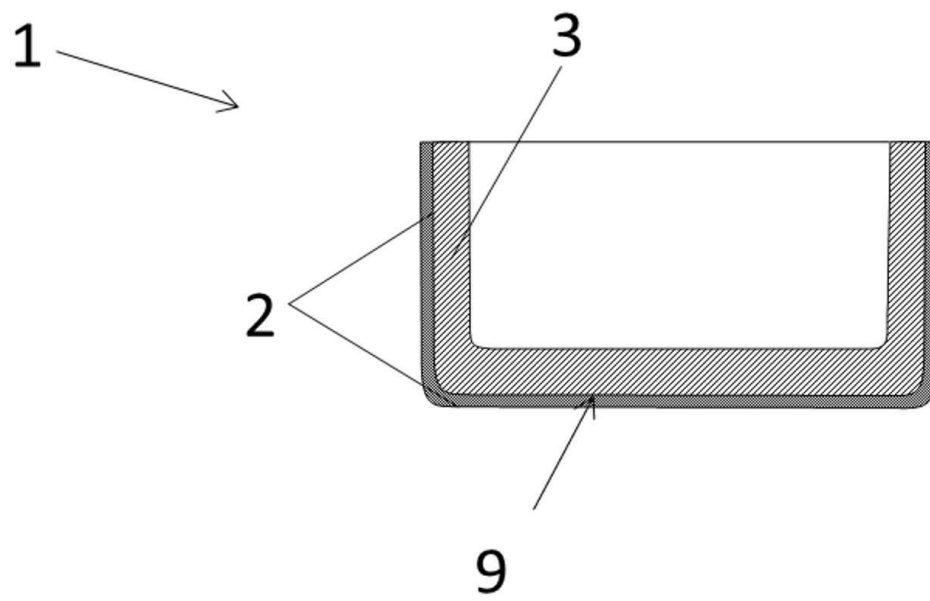
Prior Art



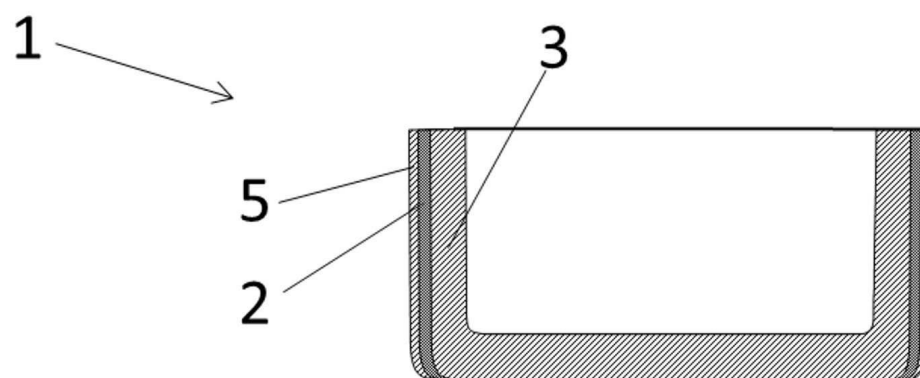
도면3a



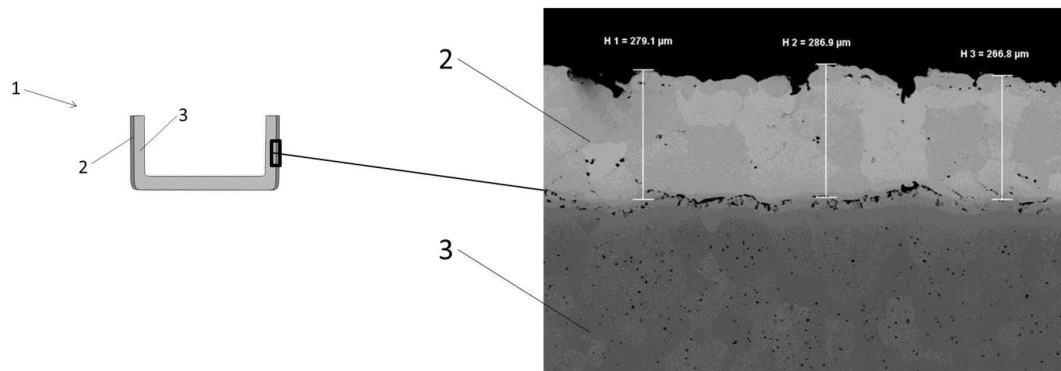
도면3b



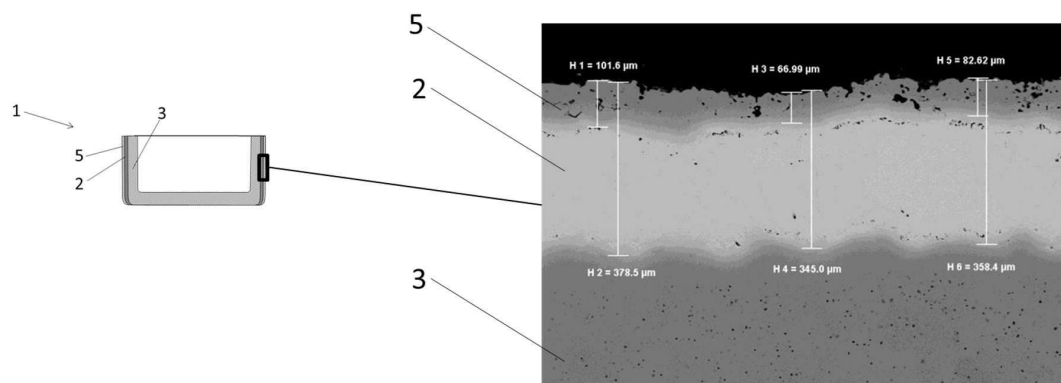
도면4



도면5



도면6



도면7

