

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C04B 41/51

C04B 41/90

C23C 4/08

B32B 15/04

(45) 공고일자 2000년02월01일

(11) 등록번호 10-0237966

(24) 등록일자 1999년10월 12일

(21) 출원번호 10-1993-0002234
 (22) 출원일자 1993년02월 18일
 (30) 우선권주장 9203394.3 1992년02월 18일 영국(GB)

(65) 공개번호 특 1993-0017843
 (43) 공개일자 1993년09월20일

(73) 특허권자 존슨 맷제이 퍼블릭 리미티드 컴퍼니 위샤르트 아이 씨
 영국 런던 에스 더블유1 와이5 비큐 트라팔가 스퀘어 콕크스퍼 스트리트 2-4
 (72) 발명자 코우플랜드 던칸 로이
 영국 벡스 하이 위콤베 와렌 우드 드라이브 68
 헨트 헬레나 엘리자베스
 영국 오엑스 8 6 티엑스 옥손 위트니 노스 레이 쳐어치 로오드 쳐어치 팜 하우스
 (74) 대리인 이대선, 장용식

심사관 : 반용병

(54) 코팅된 세라믹물품

요약

고온 및 부식성 환경에서의 사용을 위한 세라믹 물품은 세라믹 기면상에 하나 또는 그 이상의 귀금속 또는 그것의 합금을 실질적으로 비단공성 코팅으로 피복하여 구성된다.

영세서

[발명의 명칭]

코팅된 세라믹물품

[발명의 상세한 설명]

본발명은 코팅된 내화성 세라믹 물품에 관한 것이다.

내화성 세라믹은 세라믹 열전쌍 외장(thermocouple sheath), 버블러튜브(bubbler tubes), 오리피스링, 교반기 및 기타 처리장치를 사용하는, 유리재료, 생성물 및 성분의 제조와 같은 고온, 부식성 환경을 포함하는 넓은 응용범위 및 다양한 산업분야에 사용된다. 예를들면 측정은 고온 용융유리의 온도측정은 보호외장으로 차폐된 열전쌍에 의해 수행된다. 이러한 측정은 온도, 용융유리의 높은 점성 및 연마성, 유리의 화학적 반응성 및 가열되는 곳의 연소대기와 관련된 다양한 문제들은 나타낸다.

보호외장의 기능은 기계적 및 화학적 손상으로부터 차폐된 환경중에서 열전쌍을 유지시키는 것이다. 보통, 보호외장은 알루미늄이다. 그러나, 이외장은 고온용량을 갖는 반면 비교적 잘 깨어진다. 또한 알루미늄 외장은 열전쌍 보호의 급속한 결함 및 총 손실을 유발하기에 종종 충분할 만큼 가혹한 용융 유리의 공격에 의하여 손상받는다. 플라티늄족 금속(Platinum group metal; PGM) 및 플라티늄족 금속 합금은 합금의 지르코니아 그레인 안정화형(zirconia grain stabilised; ZGS)과 마찬가지로 차폐 물질의 대체물로 사용되어 왔다. 이들 외장들의 최대로 완전한 구조는 0.5-0.8mm 두께의 금속을 요구하는바, 외장들은 매우 비싸다. 세라믹튜브의 내부 지지체는 이두께를 보통 현재 사용되는 수준인 약 0.3mm로 감소시키나, 역학적 디자인 절충을 요구하는 결과 외장은 여전히 본질적으로 비싸다.

플라티늄족 금속으로 코팅되거나 피복금속기면(substrate)으로 제조된 도구는 보호를 제공하고 사용수명을 연장시킬 수 있으나, 사용온도가 기면 용융점에 의해 제한된다. 예를들면 Ni(니켈) 합금기면을 사용하면, 작동온도는 1300°C 이하, 대부분의 경우 1200°C 이하로 제한된다. 내화성 금속을 사용하는 경우, 작동온도를 1600°C 까지 높일수 있으나, 400-600°C 보다 고온에서 나타나는, 모든 표면을 보호해야 하는 불이익이 있다. 세라믹 기면은 이같이 고온범위에서 특별히 응용되는 대체 운반체를 제공한다.

플라티늄족 금속을 피복한 세라믹은 이 온도 간격을 전통적으로 보완해 왔다. 그러나, 피복금속과 세라믹 사이에 존재하는 공기 틈은 닫혀진 열전쌍의 온도변화에 대한 민감성을 감소시키고, 불량한 내열성 및 기계적인 충격으로 인해 외장에 손상을 일으킨다. 피복된 세라믹은 2개 조각 구조이며, 피복을 위한 금속 및 기면을 위한 세라믹을 그 성분으로 갖는다. 전통적으로, 플라티늄족 금속으로 직접 코팅된 세라믹은 고온 및 부식성 환경중의 사용에 적합한 내구성을 가진 물품의 경제적 제조에 실패해왔다. 전통적인 코팅 방법은 침착도중 만들어진 스트레스 손상을 입으며, 일반적으로 특별한 사용경로를 경유하는 코팅 두께를 제한을 주었다. 이러한 두께들은 요구되는 보호를 제공하기에 일반적으로 불충분하다. 코팅방법이 만족할 만한 두께의 코팅을 할수 있게 된 경우, 다른 문제, 예를들면 점착 및/또는 기계적 강도, 완전성, 다공성

등이 전통적으로 중요해졌다.

GB 1242996(Corning Glass)는 플라즈마 분무에 의해 세라믹상으로 플라티늄을 공급하는 방법을 개시하고 있다. 화염(flame) 분무는 점착, 비- 다공성 코팅을 할 수 없다고 언급된다.

본인들은 GB 1242996의 방법 또는 어떤 다른 방법에 따라 제조된 세라믹이 성공적으로 상업화된 것을 인지하지 못했다. 본발명의 목적은 고온 및/또는 부식성 환경이 존재하는 곳에서 사용하기에 적합한 세라믹 물품을 제공하는 것이며, 이 물품은 선행기술의 최소한 몇몇 문제들을 극복한다. 따라서, 본발명은 내화성 세라믹 기면위에 50 내지 350 마이크론 두께로 하나 또는 그 이상의 귀금속을 코팅하는 것으로 이루어진 고온 및 부식성 환경에서 사용하기 위한 세라믹물을 제공하며, 이는 실질적으로 비다공성이다. 기질은 알루미나, 알루미나 실리케이트, 지르콘-멀라이트, 지르코니아, 멀라이트, 실리카 또는 티타니아와 같은 공학용 또는 내화성 세라믹금속의 임의의 적당한 산화물 또는 비산화물일 수 있다. 기면은 알루미나- 또는 지르코니아-기조재료, 또는 멀라이트-기조재료인 것이 바람직하다. 가장 중요한 것은 사용시 물품의 바람직하지 못한 스트레스를 피하기 위해 세라믹 및 코팅 시스템의 열팽창 계수가 양립 가능한 것이어야 한다.

실제적으로 비다공성인 코팅은 하나 또는 그 이상의 귀금속으로부터 선택된다. 플라티늄 또는 예를 들면 5% 금과 플라티늄, 10% 이리디움과 플라티늄, 5% 루테늄과 플라티늄, 10% 로듐과 플라티늄, 지르코늄 상한 1%와 플라티늄과 같은 플라티늄 합금이 바람직하다.

피복(cladding)에 적합한 형태로 제조하기가 전통적으로 어려운 조성물을 포함하여, 합금금속이 더 낮거나 더 높은 백분율로 또한 사용될 수 있다. 다른 플라티늄족 금속도 트기 팔라듐 및 팔라듐을 기초로 한 합금에 또한 사용될 수 있다. 예를 들면 고속 옥시 연료가스분무(high velocity oxy fuel gas spraying)와 같은 화염분무(flame spraying)에 의해 코팅을 피복한다. 바람직한 화염분무 방법에서 귀금속의 제공원은 다른 기술들에 의해 요청되는 분말형태라기 보다는 와이어(wire) 형태이다. 적당한 장비를 상업적으로 입수할 수 있다. 코팅의 외부표면은 예를 들면 샷 피닝(shot peening) 또는 화염 글레이징(flame glazing), 기계적 버니싱(mechanical burnishing)으로 이루어진 피복후 코팅의 처리에 의해 실질적으로 비다공성으로 만들어진다. 코팅의 두께는 100-350 μm 와 같이 전형적으로는 50-350 μm 이고 최소 125 μm 인 것이 바람직하다.

본발명의 물품은 일련의 특성에 유래한 장점을 갖는다. 코팅의 높은 종횡비(aspect ratio)에 의해 제공되는 기면을 통한 산화제의 분산에 대해 우수한 저항성을 가지며, 선행기술의 물품보다 비교적 소량의 귀금속을 필요로 한다. 세라믹 기면과 금속코팅 사이에 접촉을 밀접히 하여 공기 캡에 기인한 열전쌍 응답 제한을 제거한다. 구조 및 내재하는 열 및 전기적 성질의 우수함에 의해 플라티늄족 금속 및 합금코팅은 열전쌍에게 전자기장적 차폐로 작용하며, 따라서 노이즈(noise) 수준의 감소와 함께 신호의 질을 향상시킨다.

음향 접촉영역 특성의 창조에 의해 얻어지고, 기면 표면상태에 연관되며 코팅피복 파라미터를 주의 깊게 조절한 복합구조(composite structure)는 금속코팅이 세라믹에게 금속특성을 가하도록 부여하며, 반대로 세라믹은 금속에서 세라믹 특성을 부여하는바, 선행기술의 피복 세라믹 보다 우수한 구조의 재료를 생성한다. 이는 열적 및 기계적 스트레스가 예전에 너무나 큰 경우에 성분의 사용을 가능하게 한다. 음향 접촉면적의 획득은 기면의 예비적 또는 화학적, 기계적, 열적 제조에 의할 수 있다. 이러한 처리에는 머시닝(machining) 또는 그릿 블래스팅(grit blasting), 탈지(degreasing), 산에칭(acid etching)이 포함될 수 있다.

본 출원에 사용된 방법은 낮은 스트레스 피복을 유발하는바, 이는 원하는 경우 구조적 두께까지 쌓여질 수 있다. 용이하게 피복될 수 없는 복잡한 형태의 구조도 보호될 수 있다.

보호의 정확한 수준을 보장하기 위해 실제적으로 변화가능한 코팅의 두께는 성분의 다른 면적에 유용하다. 또한, 일단 정확한 접촉계면 특성이 획득되면, 동일하거나 다른 플라티늄족 금속 및 합금피복이 부분적 지역에 놓여질 수 있다.

산화물 또는 불활성 물품은 본발명의 코팅에서 핀 그레인경계(pin grain boundaries)로 사용될 수 있다. 오랜 시간에 걸친 고온에서, 플라티늄족 금속을 기본으로한 합금 및 특별히 순수한 금속은 넓은 구조변화 및 그레인 성장을 나타낼 수 있다. 이 특징들은 작동중 불리함을 유발할 수 있다. 피닝 그레인경계(Pinning grain boundaries)는 이러한 미세구조의 변화를 상쇄하거나 늦출 수 있다. ZGS 합금중의 지르코니아와 같은 불활성물품은 피복중 코팅에 직접 포함될 수 있으며, 또는 조성물 및 크기, 분포에 관한 요구에 의존하여 피복후 처리에 의해 생성될 수 있다. 전통적으로, ZGS 합금피복이 행해져왔으나, 이들은 복잡한 형태를 만들기 위한 접합(joining)을 요구한다. 접합부는 환경중에서 잠재적으로 약할 수 있고, 따라서 코팅기술의 사용에 의해 접합의 필요성을 없애는 것이 중대한 발전이다. 원하는 경우, 개발적 또는 하나 또는 그 이상의 세라믹과 하나 또는 그 이상의 귀금속, 또는 그것의 합금으로 구성된 혼합물인 기면과 귀금속 사이에 추가로 코팅을 가할 수 있다. 예를들면 화염-또는 진공- 또는 에어-플라즈마 분무, 또는 하나 또는 그 이상층을 피복하여 열적으로 추가코팅을 형성할 수 있다.

여러개의 층은 금속비에 대한 세라믹의 단계적 변화의 형성에 사용될 수 있다. 예를 들면 종이, 조각(strip) 튜브, 와이어 같은 전통적으로 제조된 PGM 제품은 전통적인 기술에 의해 코팅된 성분에 결합될 수 있다. 이런 기술에는 아크용접, 망치(hamer) 용접, 레이저- 또는 이온-빔(beam)결합 또는 분무결합이 포함될 수 있다. 이는 양방법의 최고 특성의 실현을 가능하게 한다.

본발명을 실시예에 의해 설명하겠다. 실시예 13은 코팅된 물품의 산업적 이용시도에 대해 설명한다.

[실시예]

[실시예 1-4]

각 경우에, 기면상으로 플라티늄 코팅을 직접 화염분무하여 외장을 코팅하였다. 화염을 형성하기 위해 프로필렌과 산소를 사용하는 산업적 화염분무기를 사용하고, 플라티늄을 원소화하기 위해 압축공기를 사용

하였다. 플라티늄 와이어를 릴(reel)로 부터 화염으로 공급하였다. 쇼트-피닝의 후처리를 이용했다. 플린트(flint) 유리중에 부분적으로 침지된 코팅된 표본을 명목상 온도 1350°C에서 100 시간 동안 유지시켜 실험하였다.

표현	코팅	두께	기면	결과
E1	Pt	100 μm	멀라이트	상기 유리의 코팅핀-홀, 다른 것은 양호
E2	Pt	250 μm	멀라이트	성능우수, 코팅은 보호적
E3	Pt	100 μm	불투과성 알루미나 함유 도자기	상기 유리수준 코팅의 핀-홀링(Pin-holing)
E4	Pt	250 μm	불투과성 알루미나 함유 도자기	성능우수, 코팅은 보호적

[실시예 5 및 6]

각 경우에, 기면상으로 플라티늄 코팅을 직접 화염분무하여 외장을 코팅하였다. 쇼트-피닝의 후처리를 이용했다. 직접적 피복을 실험하고, 코팅된 표본을 호박유리에 부분적으로 삼구어 명목온도 1350°C에서 유지시켰다.

표현	코팅	두께	기면	실험	결과
E5	Pt	175 μm	멀라이트	200시간	미소한 그레인 성장, 코팅은 보호적
E6	Pt	400 μm	멀라이트	400시간	그레인 성장, 코팅은 보호적 이고 금이 간 기면을 치자함

[실시예 7 내지 9]

각 경우에, 독점적 알루미나 상에 직접 화염분사하여 Morgan Matroc주식회사에 의해 공급되는 개발표본수 MX3 인 알루미나 외장을 코팅하였다. 쇼트-피닝(Shot peening)의 후처리를 이용하였다. 플린트유리(flint glass)중에 부분적으로 침지된 코팅된 표본을 명목상 온도 1250°C에서 300시간 동안 유지시켜 실험하였다.

표현	코팅	두께	결과
E7	Pt	186 μm	코팅은 완전히 보호적
E8	Pt	165 μm	코팅은 완전히 보호적
E9	Pt	178 μm	코팅은 완전히 보호적

[실시예 10]

멀라이트상에 직접 화염분사하여 코팅하고, 쇼트-피닝의 후처리를 하였다. 1250°C에서 300시간 동안 호박 유리중에 부분적으로 침지하여 표본을 실험했다.

표본	코팅	두께	결과
E10	10% Ir/Pt	200 μm	코팅은 탈색되었으나 보호적

[실시예 11]

멀라이트 외장상에 직접 화염분사하여 코팅하였다. 표본을 공기중, 1200°C에서 1시간동안 열적으로 처리한 후, 쇼트-피닝의 후처리를 하였다. 1250°C에서 300시간동안 호박유리중에 부분적으로 침지하여 표본을 실험하였다.

표본	코팅	두께	결과
E11	Pt-Zr	200 μm	기면은 보호됨 그레인 성장은 제한됨

[실시예 12]

알루미나성 도자기 외장에 직접 화염분사하여 코팅한 후, 쇼트-피닝의 후처리를 하였다. 플린트 유리중에 침지하여 표본을 명목온도 1430°C에서 40시간동안 유지시켜 실험하였다.

표본	코팅	두께	결과
E12	Pt	150 μm	Pt 코팅이 보호를 제공함

[실시예 13]

사용시도

〈사례 1〉

멀라이트 기면상에 10% Rh/Pt 코팅을 직접 화염분사하고, 유리위로 175 μm 및 유리 아래로는 200 μm 내지 250 μm 까지 유리선을 부분적으로 얇게 하였다. 쇼트-피닝의 후처리를 하였다. 코팅된 물품을 다양한 시간동안 1140~1220°C의 호박, 플린트 및 녹색유리중에 두어 상업적인 전방노상(for hearth)에서 실험하였다. 총 사용시간은 8달 보다 길었으며, 코팅된 물품을 여전히 이 단계에서 실험하였다.

〈사례 2〉

안정화된 플라티늄 그레인상의 쌍층(twin layer)을 멀라이트 외장상으로 직접 화염분무하고, 쇼트-피닝하였다. 코팅 두께는 225 μm 과 275 μm 사이였다. 호박유리병 제조에 사용되는 전방노상에서 실험하니, 사용수명은 1000시간이었다. 실험을 위해 물품을 제거하였다. 기면은 본질적으로 보호되었다.

〈사례 3〉

1400°C에서 1시간동안 열적으로 처리한 실리카구를 250 μm 두께의 Pt 코팅으로 직접 화염분사하였다. 쇼트-피닝의 후처리를 이용하였다.

코팅된 물품을 1430°C에서 1.75시간동안 실험하였다. 온도는 대략 1200°C까지 매분마다 한번 왕복하여 약 100회를 왕복하였다.

코팅의 성능은 우수하나 기면의 결합에 기인한 분열(crack)이 있었다.

〈사례 4〉

1400°C에서 1시간동안 열적으로 처리한 알루미나- 규산영구를 명목상 250 μm 두께의 Pt 코팅으로 직접 화염 분사하였다. 쇼트-피닝의 후처리를 이용하였다.

코팅된 물품을 72시간 이상 1340°C(최대)에서 시험하고, 최대온도와 약 1000°C 사이를 1분당 왕복하는 것을 되풀이하였다.

코팅된 물품을 상온으로 냉각하고 작동온도로 재가열하였다. 1300°C 또는 700°C의 온도에서 며칠밤 동안 적시는 것이 포함된다. 코팅은 매우 잘 행해졌으며, 기면은 본질적으로 보호되었다.

〈사례 5〉

코팅/피복접합(Clad Weld)

멀라이트 튜브상에 300 μm Pt 코팅을 직접 화염분무하였다. 0.5mm 두께의 Pt 튜브를 표본상으로 미끄러 뜨리고 표준 텅스텐 불활성 접합(tungsten inert welding; TIG) 프로세서를 사용하여 접합시켰다. 연결은 영향받지 않았다.

1시간동안 온도를 1300°C로 상승시키고 상온으로 냉각하여 완전성을 평가하였다. 코팅 또는 연결의 손상 증거는 하나도 발견되지 않았다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

고온 및 부식성 환경에서의 사용을 위한 세라믹물품에 있어서, 플라티늄 및 플라티늄의 합금 중 하나 또

는 그 이상으로 이루어진 코팅이 피복된 내화성 세라믹 기면으로 이루어져 있으며, 상기 코팅은 50 내지 350 미크론의 두께를 가지며 실질적으로 비다공성인 것을 특징으로 하는 세라믹물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 기면이 알루미나 또는 지르코니아로 이루어지는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 3

제1항에 있어서, 기면이 멀라이트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 4

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅이, 플라티늄, 5%의 금과 플라티늄, 5%의 르테늄과 플라티늄, 10%의 로듐과 플라티늄 및 ZGS 플라티늄 또는 플라티늄 합금 중 최소한 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 5

제1항에 있어서, 코팅의 두께가 최소한 $125\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 6

제1항에 있어서, 하나 또는 그 이상의 세라믹과, 플라티늄 및 플라티늄의 합금 중 하나 또는 그 이상의 혼합물로 이루어진 추가의 코팅이, 상기 기면과 상기 플라티늄 또는 플라티늄의 합금코팅 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 7

고온 및 부식성 환경에서의 사용을 위한 세라믹 물품의 제조방법에 있어서, 플라티늄 및 플라티늄의 합금 중 하나 또는 그 이상으로 이루어진 코팅을, 50 내지 350미크론 두께로 화염분무하여 내화성 세라믹 기면에 부착하는 단계, 및 상기 코팅이 실질적으로 비다공성으로 되도록 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 코팅의 처리가 쇼트-피닝, 화염 글레이징(flame glazing) 또는 기계적 버니싱을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.