(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0136213
(43) 공개일자 2016년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 41/85 (2006.01) *C04B 35/106* (2006.01)
C04B 35/14 (2006.01) *C04B 35/628* (2006.01)
C04B 41/81 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 41/85 (2013.01)
C04B 35/106 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0004243
(22) 출원일자 2016년01월13일
심사청구일자 2016년01월13일
(30) 우선권주장
1020150069004 2015년05월18일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
박동수
경상남도 창원시 성산구 가음정로23번길 10-21 101동 1302호 (가음동,가음한림풀에버)
한병동
경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79 116동 702호 (성주동,유니온빌리지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

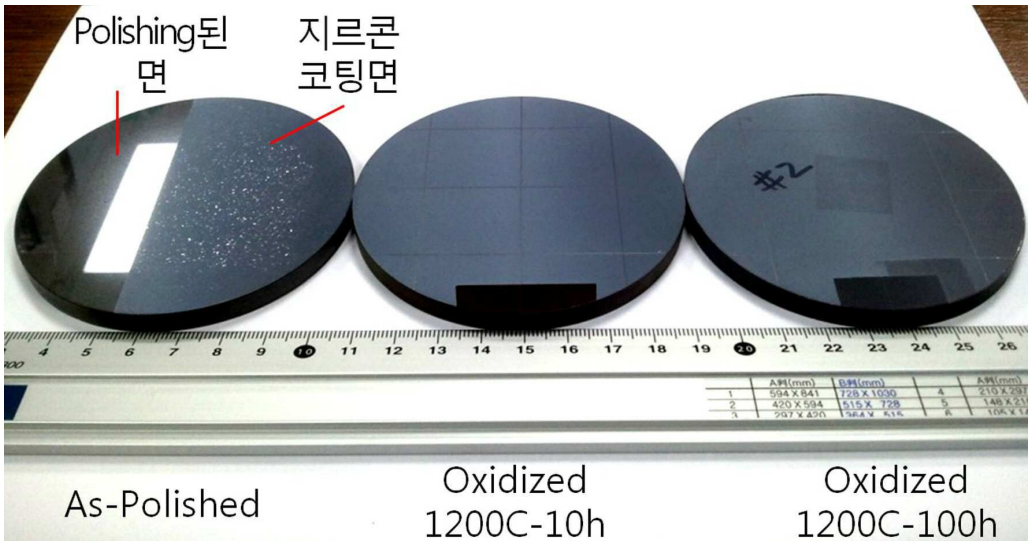
전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 **결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹, 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹, 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 규소 함유 기재의 표면에 산화규소층을 형성하거나 규소 함유 기재의 표면에 적절한 표면거칠기를 부여한 후 지르콘을 코팅함으로써, 우수한 고온 특성과 내산화성을 포함한 내부식성을 나타내는 규소계 세라믹을 용이하게 제조할 수 있고, 항공부품 등의 제품에 유용하게 활용할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C04B 35/14 (2013.01)
C04B 35/62823 (2013.01)
C04B 35/62897 (2013.01)
C04B 41/81 (2013.01)
(72) 발명자
이건환
경기도 평택시 포승읍 석정리 990
류정호
경상남도 창원시 성산구 대암로 253 111동 1604호 (성주동,일신대동프리빌리지아파트)
최종진
부산광역시 해운대구 마린시티3로 51 더샾아델리스 APT 101동 3001호 (우동)

명 세 서

청구범위

청구항 1

규소계 세라믹 표면을 가지는 기재; 및

상기 기재 표면에 결정질 지르콘이 코팅된 지르콘 코팅층;을 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 2

규소계 세라믹 표면을 가지는 기재;

상기 기재 표면에 결정질 지르콘이 코팅된 지르콘 코팅층; 및

상기 기재와 지르콘 코팅층 사이에 형성된 산화규소층을 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산화규소층의 두께는 1 - 1000 nm인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층의 두께는 2 - 20 um인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층의 두께는 2 - 15 um인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층의 두께는 2 - 10 um인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 결정질 지르콘의 평균 입자 크기는 1um 이하인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층 내의 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘 함량은 70% 이상인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층 내의 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘 함량은 80% 이상인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층 내의 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘 함량은 90% 이상인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층 내의 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘 함량은 95% 이상인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층은 유기물이 포함되지 않은 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 규소계 세라믹 표면의 거칠기는 0.3 - 2.3 um인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 규소계 세라믹 표면의 거칠기는 0.3 - 1.7um인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 규소계 세라믹 표면의 거칠기는 0.3 - 1.5um인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 기재된 세라믹을 포함하는 세라믹 제품.

청구항 17

규소계 세라믹 기재 표면 상에 산화규소층을 형성하는 단계; 및

상기 산화규소층 상에 결정질 지르콘을 코팅하는 단계를 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 18

규소계 세라믹 기재 표면에 표면거칠기를 부여하는 단계; 및

상기 기재 표면상에 결정질 지르콘을 코팅하는 단계를 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 결정질 지르콘을 코팅하는 단계는 상온진공과립분사법에 의한 것인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 상온진공과립분사법은 이송가스와 혼합된 5 - 500um 크기의 과립을 분사하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 21

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층의 두께는 2 - 20 um로 형성하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층의 두께는 2 - 15 um인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층의 두께는 2 - 10 um인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 24

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 결정질 지르콘 코팅층 내의 평균 입자 크기는 1um 이하로 형성하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 25

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층 내의 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘 함량은 70% 이상으로 형성하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층 내의 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘 함량은 80% 이상으로 형성하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 27

제25항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층 내의 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘 함량은 90% 이상으로 형성하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 28

제25항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층 내의 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘 함량은 95% 이상으로 형성하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 29

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 지르콘 코팅층의 기공율은 10% 이하로 형성하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 30

제17항에 있어서,

상기 산화규소층의 두께는 1 - 1000 nm로 형성하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 31

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 규소계 세라믹 표면의 거칠기는 0.3 - 2.3 um으로 형성하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조

방법.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 규소계 세라믹 표면의 거칠기는 0.3 - 1.7um인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

청구항 33

제31항에 있어서,

상기 규소계 세라믹 표면의 거칠기는 0.3 - 1.5um인 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹, 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게 본 발명은 규소 함유 기재의 표면에 산화규소층을 형성하거나 규소 함유 기재의 표면에 적절한 표면거칠기를 부여한 후 지르콘을 코팅함으로써, 우수한 고온 특성과 내산화성을 포함한 내부식성을 나타내는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 세라믹은 항공우주산업에서 스마트폰 등 첨단 전자통신기기까지 다양한 분야에서 상용하는 핵심 소재이다. 세라믹을 소재로 만든 제품은 높은 온도와 부식이 잘 되는 환경에서도 잘 견딜 수 있으나, 세라믹의 깨지기 쉬운 성질을 최소화하기 위해 소결 공정 또는 코팅 공정을 거쳐야 한다.

[0003] 규소계 탄화물(silicon carbide) 또는 규소계 질화물(silicon nitride) 세라믹은 고온 특성과 내열 충격성 등 기계적 특성이 우수하여 고온에서 적용 가능한 기계, 항공 부품 등의 어플리케이션에 사용되지만, 다른 비산화물계 세라믹과 마찬가지로 고온에서 산화를 포함한 부식이 진행된다.

[0004] 특히 탄화규소는 단미(monolith) 형태나 복합재료(composite) 및 코팅의 형태로 다양한 고온 재료로 사용 또는 연구개발이 추진되고 있다.

[0005] 탄화규소의 고온 산화를 억제하기 위한 방안의 하나로 산화물 세라믹 코팅이 주목되고 있으나, 탄화규소의 열팽창계수 (4ppm/K)가 일반적인 산화물 세라믹의 열팽창계수보다 낮아서 열응력에 의한 코팅층의 박리 현상이 발생할 수 있다.

[0006] 이에 반해, 지르콘 (Zircon, 주성분: $ZrSiO_4$)은 산화물 세라믹 중에서 탄화규소나 질화규소 (열팽창계수: 3.3ppm/K)와 유사한 열팽창계수를 가지며 화학적으로 안정하기 때문에, 탄화규소나 질화규소의 내산화성 향상을 위한 코팅으로 적합하다.

[0007] 종래의 지르콘 코팅은 화학증착법(CVD), 플라즈마 스프레이와 같은 열용사, 졸-겔(sol-gel), 슬러리 코팅, 또는 콜로이드 현탁액 코팅과 같은 용액법(solution techniques)으로 탄화규소 표면에 직접 코팅층을 형성하였다. 그러나, 열용사에 의해 제작된 지르콘은 코팅 과정에서 고온에 노출되어 상당량이 용융된 후 기재에 코팅된다. 따라서, 용융된 지르콘이 응고되면 ZrO_2와 SiO_2로 분해되어 실제 지르콘과 다른 물질이 코팅되게 되는 문제점이 있었다.

[0008] 본 발명의 배경기술로는 미국등록특허 제6,517,960호(2003.02.11.)에 지르콘을 코팅한 세라믹이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제6,517,960호(2003.02.11.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 고온 특성과 내산화성을 포함한 내부식성 등이 우수한 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 고온 처리가 필요 없어 지르콘 코팅층이 분해되지 않으므로, 내산화성을 포함한 내부식성 등이 우수한 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹을 용이하게 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 더욱 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 목적은 코팅층의 박리 현상이 없으며, 우수한 열적 방지막이 형성되도록, 낮은 경도를 가지면서도 유사한 열팽창계수를 가지는 산화규소층을 규소 함유 기재 표면에 형성한 후 지르콘을 코팅하거나, 규소 함유 기재의 표면에 적절한 표면거칠기를 부여한 후 지르콘을 코팅하여, 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹을 제조함으로써 달성된다.

[0014] 따라서, 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 규소계 세라믹 표면을 가지는 기재; 및 상기 기재 표면에 결정질 지르콘이 코팅된 지르콘 코팅층;을 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹을 제공한다.

[0015] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 규소계 세라믹 표면을 가지는 기재; 상기 기재 표면에 결정질 지르콘이 코팅된 지르콘 코팅층; 및 상기 기재와 지르콘 코팅층 사이에 형성된 산화규소층을 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹을 제공한다.

[0016] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 세라믹을 포함하는 세라믹 제품을 제공한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 규소계 세라믹 기재 표면상에 산화규소층을 형성하는 단계; 및 상기 산화규소층 상에 결정질 지르콘을 코팅하는 단계를 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 규소계 세라믹 기재 표면에 표면거칠기를 부여하는 단계; 및 상기 기재 표면상에 결정질 지르콘을 코팅하는 단계를 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 본 발명에 의한 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹은 고온 특성 및 내산화성을 포함한 내부식성이 우수하고, 결합력이 강한 계면층이 형성되는 이점이 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 본 발명에 의한 지르콘 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법은 지르콘의 형성 또는 코팅층의 치밀화를 위한 가열 과정이 필요 없고 지르콘 코팅층이 분해되지 않아, 내산화성을 포함한 내부식성 등이 우수한 결정질 지르콘이 코팅된 세라믹을 용이하게 제조할 수 있다.

[0021] 본 발명에 의해 제조된 규소계 세라믹은 우수한 고온 특성 및 내산화성을 포함한 내부식성을 필요로 하는 항공부품 등 다양한 세라믹 제품에 소재로써 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 상온진공과립분사 장치를 개략적으로 나타낸 개념도이다.

도 2는 상온진공과립분사 장치에 투입된 과립 사진이다.

도 3은 본 발명의 산화규소 계면층을 형성하지 않고 지르콘이 코팅된 일 비교예와 일 실시예 의해 산화규소 계면층을 형성한 후 지르콘이 코팅된 탄화규소를 나타내는 사진이다. 좌) polishing 된 면과 코팅 후 코팅층 박리가 시작된 면 (산화규소층을 형성하지 않고 코팅한 비교예 1), 중) polishing 후 1200C-10h 공기 중에서 산화하

여 산화규소 계면층을 형성시킨 후 지르콘을 코팅한 면(실시예 1), 우) polishing 후 1200C-100h 공기 중에서 산화하여 산화규소 계면층을 형성시킨 후 지르콘을 코팅한 면(실시예 2)을 나타냄.

도 4는 본 발명의 제1실시예에 따른 결정질 지르콘이 코팅된 탄화규소계 세라믹을 집속이온빔(FIB)으로 가공하여 만든 절단면의 주사전자현미경 (SEM) 사진 및 투사전자현미경(TEM) 사진이다.

도 5는 본 발명의 제2실시예에 따른 결정질 지르콘이 코팅된 탄화규소계 세라믹을 집속이온빔(FIB)으로 가공하여 만든 절단면의 주사전자현미경 (SEM) 사진 및 투사전자현미경(TEM) 사진이다.

도 6은 본 발명의 제3실시예에 따른 결정질 지르콘이 코팅된 탄화규소계 세라믹을 집속이온빔(FIB)으로 가공하여 만든 절단면의 주사전자현미경 (SEM) 사진 및 투사전자현미경(TEM) 사진이다.

도 7은 본 발명의 제4실시예에 따른 결정질 지르콘이 코팅된 탄화규소계 세라믹을 집속이온빔(FIB)으로 가공하여 만든 절단면의 주사전자현미경 (SEM) 사진 및 투사전자현미경(TEM) 사진이다.

도 8은 본 발명의 제5실시예에 따른 결정질 지르콘이 코팅된 탄화규소계 세라믹을 집속이온빔(FIB)으로 가공하여 만든 절단면의 주사전자현미경 (SEM) 사진 및 투사전자현미경(TEM) 사진이다.

도 9는 본 발명의 제4실시예에 따른 결정질 지르콘이 코팅된 탄화규소계 세라믹의 XRD 패턴을 보여주는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 제6실시예 및 제7실시예에 따른 결정질 지르콘이 코팅된 탄화규소계 세라믹의 코팅층 형성을 비교예들과 비교하여 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0024] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0025] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹, 및 이의 제조방법의 실시예를 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0027] 또한, 설명의 편의를 위하여 각 구성에 대한 방향은 도면에 도시된 방향을 기준으로 한다. 다만, 이러한 방향을 통한 설명은 작동 상태에 대한 일례에 불과한 것으로서, 본 실시예에 따른 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹, 및 이의 제조방법을 한정하는 것은 아니다.

[0028] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 규소계 세라믹 표면을 가지는 기재; 및 상기 기재 표면에 결정질 지르콘이 코팅된 지르콘 코팅층;을 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹을 제공한다.

[0029] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 규소계 세라믹 표면을 가지는 기재; 상기 기재 표면에 결정질 지르콘이 코팅된 지르콘 코팅층; 및 상기 기재와 지르콘 코팅층 사이에 형성된 산화규소층을 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹을 제공한다.

[0030] 본 발명에 있어, 상기 기재는 규소계 세라믹 표면을 가지는 한 특별한 제한은 없다. 이에 한정되는 것은 아니나, 탄화규소(SiC)와 같은 규소계 탄화물 또는 질화규소(Si_3N_4)와 같은 규소계 질화물일 수 있다. 상기 기재

는 단일물 또는 복합물일 수 있다. 예를 들어 본 발명은 탄소/탄소(C/C) 복합물(composite) 표면에 미리 코팅된 SiC에 적용될 수도 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 본 발명에 의한 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹은 상기 기재와 상기 지르콘 코팅층 사이에 형성된 산화규소의 계면층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 고경도의 탄화규소 표면에 지르콘을 직접 분사하면 코팅층의 박리가 발생하여 건전한 코팅층을 형성하기 어렵다. 즉 상온진공과립분사에 의한 세라믹 코팅층은 기재와의 계면에서 분사된 세라믹 입자가 기재의 표면에 앵커링됨으로써 코팅층과 기재 간의 결합력을 제공하는데, 고경도의 탄화규소 기재에는 지르콘의 앵커링이 충분히 일어나기 어렵다. 이에 본 발명에서는 규소가 함유된 기재와 유사한 열팽창 계수를 가지면서도 경도는 더 낮은 산화규소층을 형성하고 상기 산화규소층에 지르콘을 분사하여 강한 결합력을 가진 계면층을 형성한다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 산화규소층의 두께는 1 - 1000 nm이다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 산화규소층의 두께가 1 nm 미만이거나 1000 nm 초과이면, 상기 기재와 상기 지르콘 코팅층 사이에 충분한 결합력을 제공하기 어려울 수 있다.

[0033] 상기 산화규소층은 상기 기재와 상기 지르콘 코팅층 사이에 충분한 결합력을 제공할 수 있다면, 반드시 균일하게 형성될 필요는 없고, 부분적으로 형성되는 경우도 포함된다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 지르콘 코팅층의 두께는 2 - 20 um이고, 바람직하게 2 - 15 um이고, 더욱 바람직하게 2 - 10 um이다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 지르콘 코팅층의 두께가 2 um 미만이면 규소계 세라믹의 고온 특성 및 내산화성 개선에 도움이 되지 않을 수 있고, 20 um 초과이면 비용 대비 고온 특성 및 내산화성 개선 효과가 크지 않을 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 결정질 지르콘 코팅층 내의 평균 입자 크기는 1 um 이하이다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 결정질 지르콘의 평균 입자 크기를 1 um 이하로 형성하는 것이 코팅층의 치밀도 향상을 통한 규소계 세라믹의 고온특성 및 내산화성 개선에 도움이 될 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 지르콘 코팅층 내의 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘 함량은 70% 이상이다. 상기 고형분은 기공을 제외한 고체부분을 의미한다. 본 발명에 의한 규소계 세라믹의 지르콘 코팅층은 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 지르콘 코팅층 내 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘이 70% 이상, 바람직하게 80% 이상, 더 바람직하게 90% 이상, 더 바람직하게는 95% 이상 포함된다. 이와 같이, 본 발명에 의한 지르콘 코팅층은 산화물 형태의 지르코니아(ZrO_2) 등이 아니라 결정질 지르콘($ZrSiO_4$)으로 구성되어 규소계 세라믹과 유사한 열팽창계수를 가짐으로써 우수한 고온특성 및 내산화성을 포함한 내부식성 특성을 부여하게 된다.

[0037] 상기 결정질 지르콘 코팅층은 상온진공과립분사 공정에 의해 형성될 수 있다. 상기 결정질 지르콘 코팅층 내에는 유기물이 포함되어 있지 않다. 이는 유기물이 제거된 과립을 이용하여 형성되었기 때문이다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 지르콘 코팅층의 기공율은 10% 이하이다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 지르콘 코팅층의 기공율이 10%를 초과하면 규소계 세라믹의 고온특성 및 내산화성 개선 효과가 크지 않을 수 있다.

[0039] 본 발명의 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹에서, 상기 규소계 세라믹의 표면에 샌드블라스팅, 기계적 가공 등을 통하여 적절한 표면거칠기가 부여되어 있으면, 상기 규소계 세라믹의 표면을 가지는 기재와 지르콘 코팅층 간의 접촉면적을 넓히거나 인위적인 앵커링 지점을 제공함으로써 인위적인 산화규소 계면층의 유무에 관계없이 지르콘 코팅층의 박리를 억제할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 규소계 세라믹 표면의 거칠기는 0.3 - 2.3 um의 범위, 바람직하게는 0.3 - 1.7um의 범위, 더 바람직하게는 0.3 - 1.5um의 범위이다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 지르콘 코팅층의 표면의 거칠기가 0.3 um 미만이면 지르콘 코팅층이 쉽게 박리되어 규소계 세라믹의 고온특성 및 내산화성을 포함한 내부식성 개선 효과가 크기 않을 수 있고, 2.3 um을 초과하면 양질의 지르콘 코팅층이 형성되기 어렵다.

[0041] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 세라믹을 포함하는 세라믹 제품을 제공한다. 상기 세라믹 제품은 고온특성 및 내산화성이 요구되는 한 특별한 제한이 없다. 이에 제한되는 것은 아니나, 본 발명에 의한 세라믹은 예를 들어 고온에서 적용 가능한 기계, 항공우주산업 부품, 스마트폰 등의 첨단 전자통신기기의 부품제조용 장비 부품 등 다양한 제품에 활용될 수 있다.

[0042] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 규소계 세라믹 기재 표면상에 산화규소층을 형성하는 단계; 및 상기 산화규소층 상에 결정질 지르콘을 코팅하는 단계를 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법을 제공한다.

[0043] 상기 산화규소층은 당업계의 공지된 다양한 기술에 의하여 상기 규소계 세라믹 기재 표면상에 형성할 수 있다. 예를 들어 규소계 세라믹 기재 표면을 고온의 산화처리를 하여 일정 두께의 산화규소층을 형성할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 산화규소층의 두께는 1 - 1000 nm이다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 산화규소층의 두께가 1 nm 미만이거나 1000 nm 초과이면, 상기 기재와 상기 지르콘 코팅층 사이에 충분한 결합력을 제공하기 어려울 수 있다.

[0045] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 규소계 세라믹 기재 표면에 표면거칠기를 부여하는 단계; 및 상기 기재 표면상에 결정질 지르콘을 코팅하는 단계를 포함하는 결정질 지르콘이 코팅된 규소계 세라믹의 제조방법을 제공한다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 탄화규소 등 규소계 세라믹 기재의 표면을 샌드블라스팅, 기계적 가공 등을 통하여 적절한 표면거칠기를 부여한 후에 지르콘을 코팅하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 샌드블라스팅 공정은 규소 함유 기재와 지르콘 코팅층 간의 접촉면적을 넓히거나 인위적인 앵커링 지점을 제공함으로써 인위적인 산화규소 계면층의 유무에 관계없이 지르콘 코팅층의 박리를 억제할 수 있어서 결정질 지르콘이 코팅된 세라믹을 효율적으로 얻을 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 결정질 지르콘을 코팅하는 단계는 상온진공과립분사법에 의한 것이다. 본 발명에 있어, 상기 지르콘 코팅층은 다양한 공지의 방법에 의해 형성될 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 지르콘 코팅층은 예를 들어 상온진공과립분사 공정에 의하여 결정질 지르콘을 상기 산화규소층 상에 코팅하여 형성된다. 종래의 플라즈마 스프레이 열용사에 의해 지르콘을 코팅하면 코팅 과정에서 지르콘($ZrSiO_4$)이 고온에 노출되어, 지르콘의 형태가 아닌 ZrO_2 및 SiO_2로 분해되어 실질적으로 지르콘 코팅층이 형성되지 않은 문제점이 있었으나, 본 발명의 상온진공과립분사에 의해 지르콘이 코팅되면 고온 처리가 필요 없어 상기 종래 기술의 문제점을 해결할 수 있고 결정질 지르콘 코팅층을 효율적으로 형성할 수 있다.

[0048] 상기 상온진공과립분사 공정은, 이송가스와 혼합된 5 - 500㎛ 크기의 과립을 사용하는 코팅 공정을 의미한다. 에어로졸이 극미세 입자들과 기체가 혼합상태를 의미하는 반면, 기체와 혼합된 입자의 크기가 5 - 500㎛의 과립을 에어로졸이라 명명하기 어려워, 이에 따라 이송가스와 혼합된 5 - 500㎛ 크기의 과립을 사용하는 코팅 공정을 상온진공과립분사 공정이라고 정의하며, 보다 상세하게는 한국등록특허 제10-1380836호에 의해 참조된다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 지르콘 코팅층의 두께는 2 - 20 um, 바람직하게 2 - 15 um, 더욱 바람직하게 2 - 10 um로 형성한다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 지르콘 코팅층의 두께가 2 um 미만이면 규소계 세라믹의 고온특성 및 내산화성 개선에 도움이 되지 않을 수 있고, 20 um 초과이면 비용 대비 고온특성 및 내산화성 개선 효과가 크지 않을 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 결정질 지르콘 코팅층 내의 평균 입자 크기는 1 um 이하로 형성한다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 결정질 지르콘 코팅층 내의 평균 입자 크기를 1 um 이하로 형성하는 것이 코팅층의 치밀도 향상을 통한 규소계 세라믹의 고온특성 및 내산화성 개선에 도움이 될 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 지르콘 코팅층 내의 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘 함량은 70% 이상으로 형성한다. 상기 고형분은 기공을 제외한 고체부분을 의미한다. 본 발명에 의한 규소계 세라믹의 지르콘 코팅층은 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 지르콘 코팅층 내 고형분 (solid content) 중 결정질 지르콘이 70% 이상, 바람직하게 80% 이상, 더 바람직하게 90% 이상, 더 바람직하게는 95% 이상 포함된다. 이와 같이, 본 발명에 의한 지르콘 코팅층은 산화물 형태의 지르코니아(ZrO_2) 등이 아니라 결정질 지르콘($ZrSiO_4$)으로 구성되어 규소계 세라믹과 유사한 열팽창계수를 가짐으로써 우수한 고온특성 및 내산화성을 포함한 내부식성 특성을 부여하게 된다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 지르콘 코팅층의 기공율은 10% 이하로 형성한다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 지르콘 코팅층의 기공율이 10%를 초과하면 규소계 세라믹의 고온특성 및 내산화성 개선 효과가 크지 않을 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 규소계 세라믹 표면의 거칠기는 0.3 um - 2.3 um의 범위로, 바람직하게는

0.3 - 1.7um의 범위로, 더 바람직하게는 0.3 - 1.5um의 범위로 형성한다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 지르콘 코팅층의 표면의 거칠기가 0.3 um 미만이면 지르콘 코팅층이 쉽게 박리되어 규소계 세라믹의 고온특성 및 내산화성 개선 효과가 크기 않을 수 있고 2.3 um를 초과하면 양질의 코팅층이 형성되기 어렵다.

[0054] 상술한 바와 같이, 본 발명은 규소 함유 기재 표면상에 상기 기재보다 낮은 경도를 갖는 산화규소층을 형성하거나 규소 함유 기재 표면에 적절한 거칠기를 부여한 후 상온진공과립분사 공정으로 지르콘을 코팅함으로써, 고온특성, 및 내산화성을 포함한 내부식성이 우수한 결정질 지르콘 코팅 세라믹 복합물(composite)을 용이하게 제조할 수 있다. 따라서 본 발명에 의한 지르콘 코팅 세라믹은 고온에서 적용 가능한 기계, 항공 부품 등의 소재로 유용하게 이용될 수 있다.

[0055] **산화규소층 형성**

[0056] 상용 탄화규소 소결체를 알루미나 판재 위에 세워서 고온 전기로 내에 위치시킨 후, 대기중에서 산화온도까지 분당 5℃의 승온속도로 가열한다. 산화온도는 800℃에서 1200℃의 범위에서 적절히 선택할 수 있다. 선택한 산화온도에서 탄화규소 조성 및 형성되는 산화규소층의 두께에 따라 30분 내지 100시간 범위 내에 적절한 시간 동안 유지하여 탄화규소 소결체의 표면에 산화규소층을 형성할 수 있다. 소정의 시간 동안 산화온도를 유지시간 후, 로냉하여 상온까지 냉각한 후 산화층이 형성된 탄화규소를 전기로에서 꺼내어 지르콘 코팅을 위한 기판으로 사용하였다.

[0057] **표면 거칠기 부여**

[0058] 연삭가공된 상용 탄화규소는 적절한 표면거칠기를 가질 수 있으나 연마가공된 탄화규소는 샌드블라스팅을 하여 적절한 표면거칠기를 부여할 수 있다. 연마 또는 연삭된 탄화규소 표면을 100 그리트 크기의 화이트 알루미나 분말을 5기압으로 샌드블라스팅하여 표면거칠기를 제어하였다.

[0059] **지르콘 코팅**

[0060] 도 1은 상온진공과립분사 장치를 개략적으로 나타낸 개념도이고, 도 2는 상기 상온진공과립분사 장치의 과립 사진이다.

[0061] 사용한 지르콘 원료분말은 -600mesh 규격으로 평균입경(d50)은 2.7um이었고, 상기 원료분말을 바인더와 분산제를 첨가하고, 물을 매체로 하여 슬러리를 만든 후, 스프레이 드라이하여 과립으로 형성하였다.

[0062] 상기 만들어진 과립은 600℃에서 4시간 열처리하여 과립에 첨가된 유기물인 바인더와 분산제를 제거하였다. 상기 유기물이 제거된 과립들은 도 1의 상온진공과립분사 장치에 투입되었고, 노즐을 통해 상기 과립은 기판으로 분사되어 코팅층을 형성하였다.

[0063] 이때 노즐은 슬릿 형태의 출구를 가진 것을 사용하였으며, 슬릿의 폭 30㎜인 노즐 또는 400㎜인 노즐을 사용하였다. 투입된 과립들은 상온진공과립분사 공정에 의하여 기재인 SiC 표면에 분사하였다. 과립의 이송 및 분사를 위하여 사용된 이송가스는 medical grade의 정제된 건조한 압축공기였다. 상기 이송가스는 제한이 없으며 다양한 가스를 사용하여도 무방하나 압축공기가 가장 경제적이라고 판단하여 사용하였다.

[0064] 기공율은 단면 TEM 사진에서 ImagePro 7.0 software를 사용하여 Image analysis 방법으로 구하였다.

[0065]

[0066] **비교예 1, 실시예 1 내지 5**

[0067] 비교예 1, 실시예 1 및 2의 시편은 직경 80㎜의 원판형으로 표면은 연마된 것이다. 코팅은 세 시편을 횡으로 놓고 400㎜ 폭의 노즐을 사용하여 동시에 실험하였다. 실시예 3 내지 5의 시편은 한 변이 17㎜인 육각형의 면을 가진 판이고 표면은 연삭된 것이다. 코팅은 30㎜ 폭의 노즐을 사용하여 각각 실험하였다.

[0068] 구체적인 실시예 및 비교예의 조건 및 그 결과를 표 1, 및 도 3 내지 8에 나타내었다. 도 9는 본 발명의 제4실시예에 따른 결정질 지르콘이 코팅된 탄화규소계 세라믹의 XRD 패턴을 보여주는 그래프이다.

표 1

예	시편번호	SiC 산화조건	표면 SiO2 두께	Air 유속 (LPM)	과립 공급속도 (g/min)	노즐 슬릿 길이 (mm)	반복 횟수	코팅 두께 (μm)	비고
비교예 1	1	연마표면	-	24	54	400	16	-	박리
실시예 1	2	1200C-10 시간	210nm					4.8	코팅 후, 측정된 SiO2의 두께 불균일: 코팅과정에서 깎여 나갔기 때문
실시예 2	3	1200C-100시간	750nm					4.8	상동
실시예 3	4	800C-10h	0-3.5nm	15	12	30	96	3	상동
실시예 4	5	900C-10h	0-70nm	10	12	30	192	10.8	상동, 기공율 3.52%
실시예 5	6	1000C-10h	120nm	7	12	30	136	11.48	상동, 기공율 5.85%

[0069]

[0070] **비교예 1 내지 3, 실시예 6 및 7**

[0071] 비교예 2 및 3의 시편은 한 변이 17㎜인 육각형의 연삭된 면을 가진 판이고, 연마하여 표면거칠기를 제어하였고, 실시예 6의 시편은 연삭 후 표면상태에서, 실시예 7번의 시편은 샌드블라스팅으로 표면을 거칠게 만든 후 지르콘 코팅층을 형성한 것이다. 상기 코팅은 30㎜ 폭의 노즐을 사용하여 각각 실험하였다.

[0072] 구체적인 실시예 및 비교예의 조건 및 그 결과를 표 2 및 도 10에 나타내었다.

표 2

예	시편번호	표면 거칠기 Ra (μm)	Air 유속 (LPM)	과립 공급속도 (g/min)	노즐 슬릿 길이 (mm)	반복 횟수	코팅 두께 (μm)	비고
비교예 1	1	0.04	24	54	400	16	-	박리
비교예 2	7	0.1	7	12	30	48	-	박리
비교예 3	8	0.25	7	12	30	48	-	박리
실시예 6	9	0.48	7	12	30	96	6	기공율 1.63%
실시예 7	10	1.28	7	12	30	192	5	

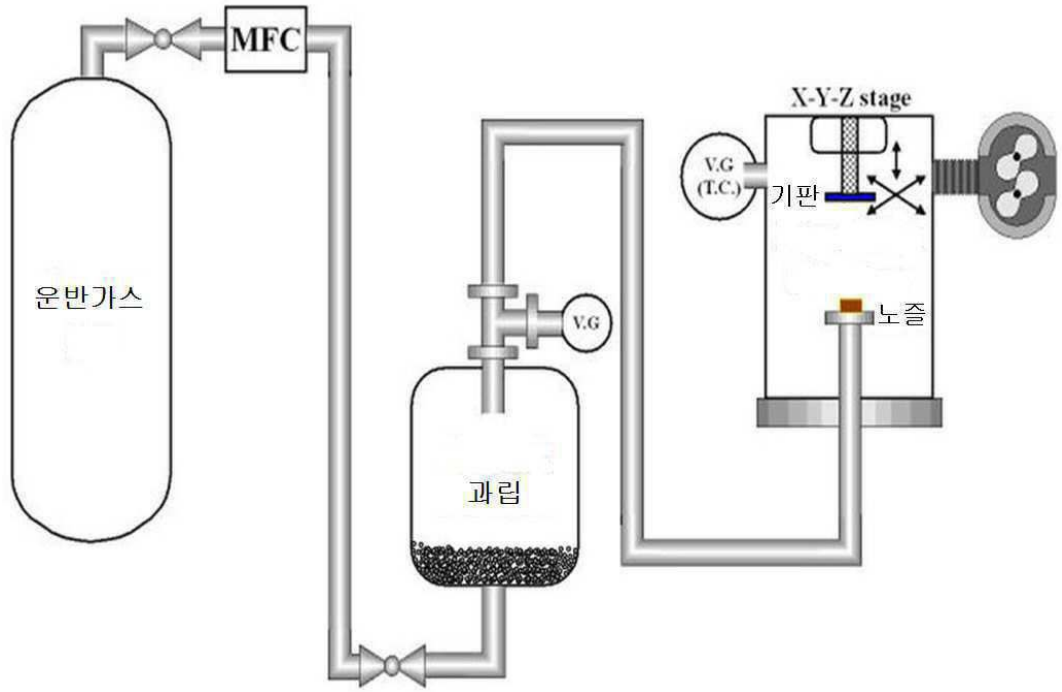
[0073]

[0074] 이상, 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 특허청구

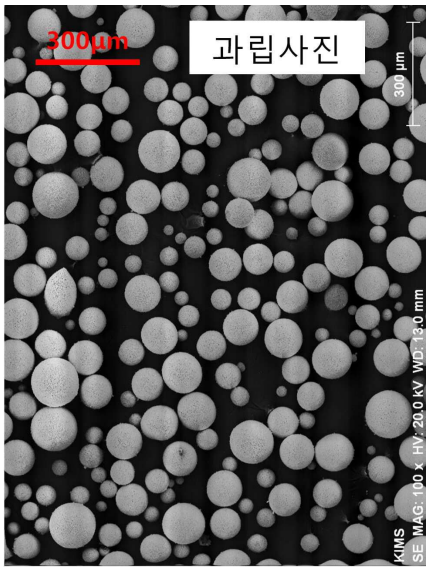
범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리 범위내에 포함된다고 할 것이다.

도면

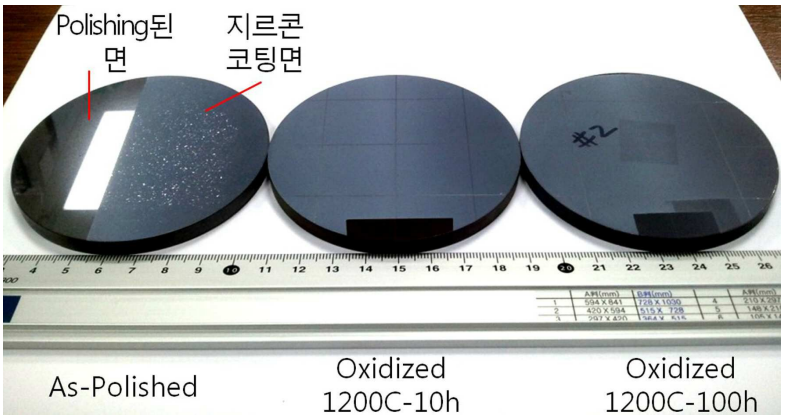
도면1



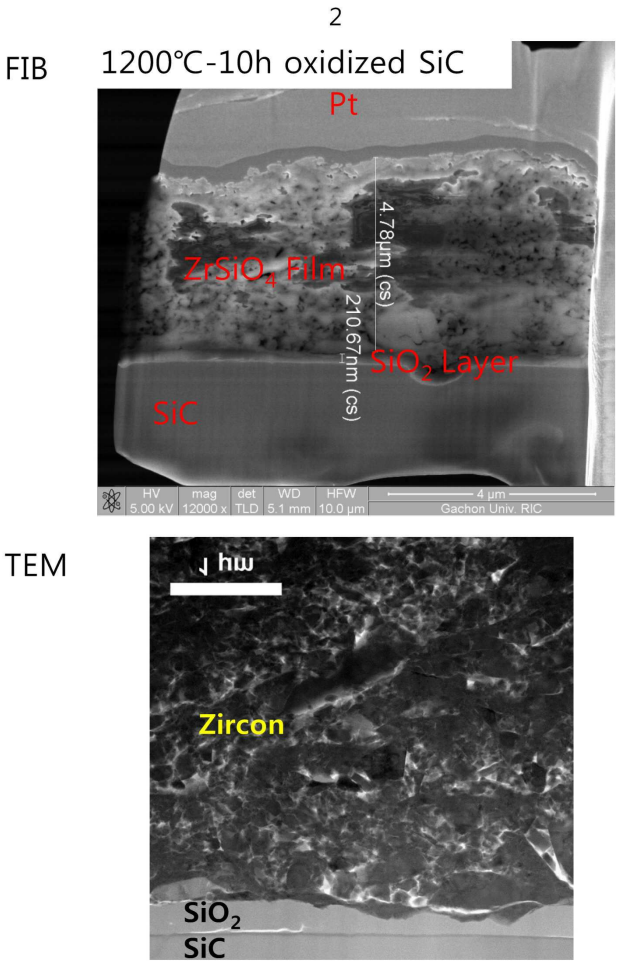
도면2



도면3


Polishing된 면
지르콘 코팅면
As-Polished
Oxidized 1200C-10h
Oxidized 1200C-100h

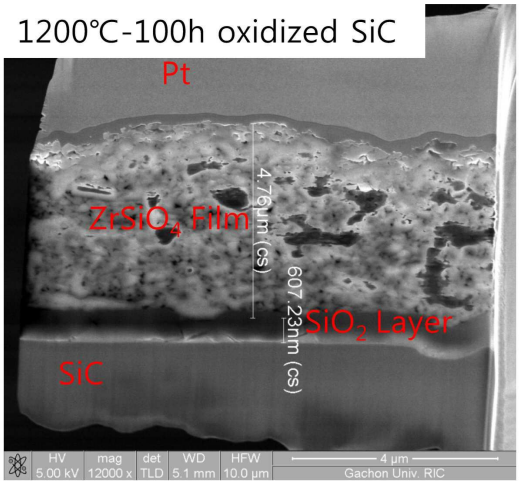
도면4


2
FIB
1200℃-10h oxidized SiC
Pt
4.78μm (cs)
ZrSiO4 Film
210.67nm (cs)
SiO2 Layer
SiC
HV 5.00 kV
mag 12000 x
det TLD
WD 5.1 mm
HFW 10.0 μm
4 μm
Gachon Univ. RIC
TEM
hw
Zircon
SiO2
SiC

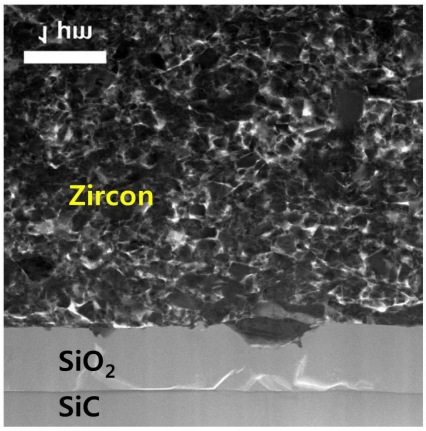
도면5

3

FIB


1200℃-100h oxidized SiC
Pt
4.76μm (cs)
ZrSiO4 Film
607.23nm (cs)
SiO2 Layer
SiC
HV 5.00 kV
mag 12000 x
det TLD
WD 5.1 mm
HFW 10.0 μm
4 μm
Gachon Univ. RIC

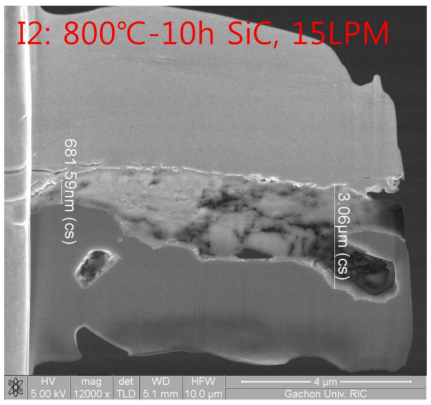
TEM


Zircon
SiO2
SiC

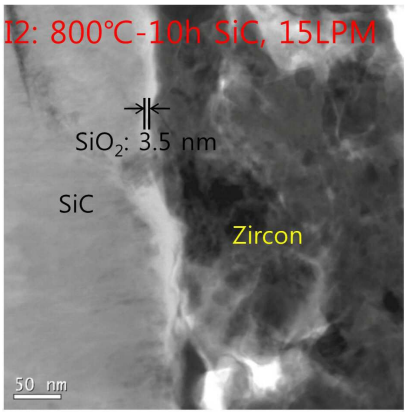
도면6

FIB

4


I2: 800℃-10h SiC, 15LPM
681.59nm (cs)
3.06μm (cs)
HV 5.00 kV
mag 12000 x
det TLD
WD 5.1 mm
HFW 10.0 μm
4 μm
Gachon Univ. RIC

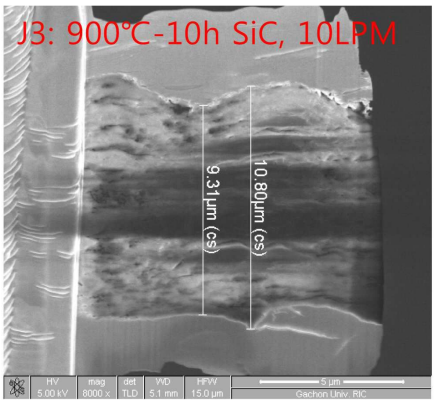
TEM


I2: 800℃-10h SiC, 15LPM
SiO2: 3.5 nm
SiC
Zircon
50 nm

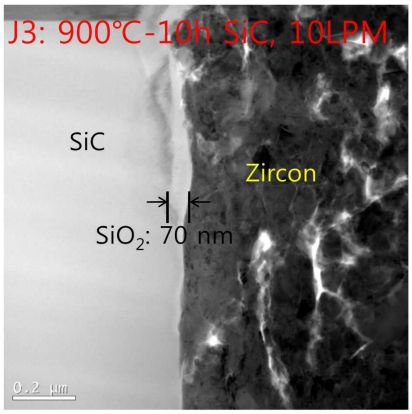
도면7

FIB

5


J3: 900℃-10h SiC, 10LPM
9.31μm (cs)
10.80μm (cs)

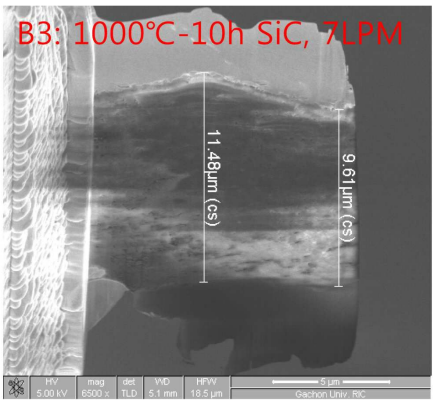
TEM


J3: 900℃-10h SiC, 10LPM
SiC
Zircon
SiO2: 70 nm

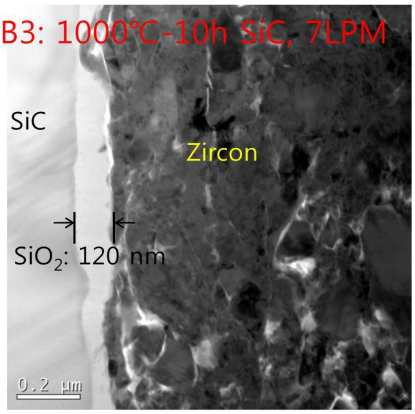
도면8

FIB

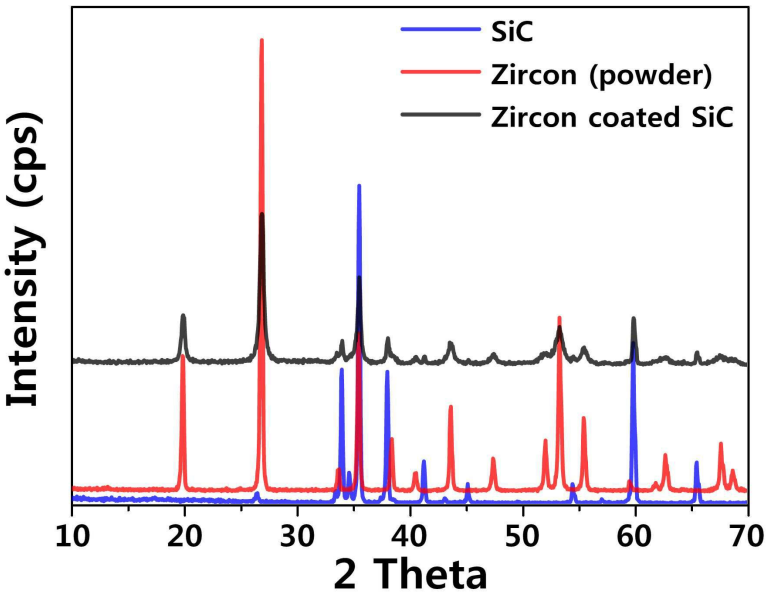
6



TEM



도면9



도면10

