



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0060993
(43) 공개일자 2024년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 41/50 (2006.01) C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/58 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/63 (2006.01) C04B 41/00 (2006.01)
C04B 41/45 (2006.01) C04B 41/51 (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 41/5062 (2013.01)
C04B 35/48 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0142144

(22) 출원일자 2022년10월31일

심사청구일자 2022년10월31일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

문경석

경상남도 진주시 소호로 39, 118동 1304호(충무공
동, 한림폴에버)

김동원

부산광역시 북구 덕천로259번길 5, 1-310호(만덕
동, 현대레포션)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인위솔

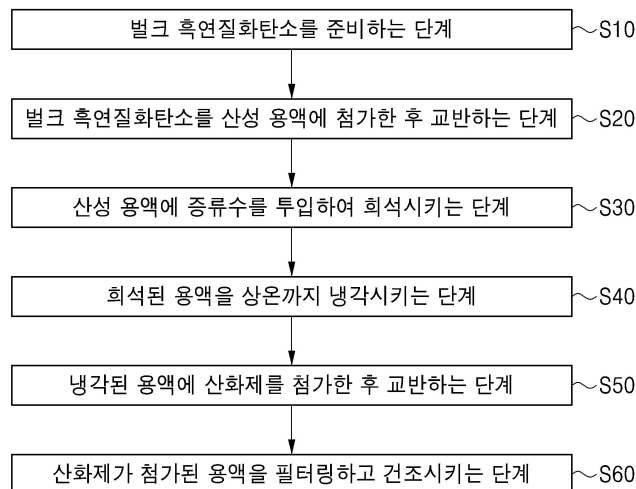
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 세라믹 소결용 조성물 및 그 제조방법, 이를 이용한 지르코니아 소결체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 세라믹 소결용 조성물 및 그 제조방법, 이를 이용한 지르코니아 소결체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 세라믹 소결용 조성물은 제타전위값이 음의 값을 갖는 세라믹 표면에 흡착 가능한 조성물로서, 상기 조성물은 제타전위값이 양의 값을 갖도록 표면이 개질된 흑연질화탄소(graphitic carbon nitride)를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C04B 35/58 (2013.01)
 C04B 35/62625 (2013.01)
 C04B 35/6303 (2013.01)
 C04B 41/0072 (2013.01)
 C04B 41/4505 (2013.01)
 C04B 41/51 (2013.01)
 C04B 41/87 (2013.01)

이철이

경상남도 진주시 가호로 26, 101동~103동, 201
 동~213동 201동 907호(가좌동,
 진주가좌주공아파트)

(72) 발명자

김은정

경상남도 진주시 대밭골로 92, 206동 603호(충무공
 동, 진주혁신도시 라온프라이빗 아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180842
과제번호	20011008
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	30마이크론급 초소형 세라믹 비드 제조 및 신뢰성 평가 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)썬노텍
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

제타전위값이 음의 값을 갖는 세라믹 표면에 흡착 가능한 조성물로서,

상기 조성물은 제타전위값이 양의 값을 갖도록 표면이 개질된 흑연질화탄소(graphitic carbon nitride)를 포함하는 세라믹 소결용 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 세라믹은 지르코니아인 것을 특징으로 하는 세라믹 소결용 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 흑연질화탄소는 양성자화 및 하이드록실화에 의해 표면이 개질된 것을 특징으로 하는 세라믹 소결용 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 흑연질화탄소의 평균 두께는 15nm 이하인 것을 특징으로 하는 세라믹 소결용 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 흑연질화탄소는 제타전위값이 +10 내지 +40mV인 것을 특징으로 하는 세라믹 소결용 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 흑연질화탄소는 금속 이온이 도핑된 것을 특징으로 하는 세라믹 소결용 조성물.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 금속 이온은 이트륨, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 세라믹 소결용 조성물.

청구항 8

벌크 흑연질화탄소를 준비하는 단계(S10);

상기 벌크 흑연질화탄소를 산성 용액에 첨가한 후 교반하는 단계(S20);

상기 벌크 흑연질화탄소가 첨가된 산성 용액에 증류수를 투입하여 희석시키는 단계(S30);

상기 희석된 용액을 상온까지 냉각시키는 단계(S40);

상기 냉각된 용액에 산화제를 첨가한 후 교반하는 단계(S50); 및

상기 산화제가 첨가된 용액을 필터링하고 건조시키는 단계(S60)를 포함하는 세라믹 소결용 조성물 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 S20 단계에서,

상기 산성 용액은 황산, 염산 및 질산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 강산을 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 소결용 조성물 제조방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 S30단계는 -30 내지 10 °C의 온도 범위에서 진행되는 것을 특징으로 하는 세라믹 소결용 조성물 제조방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 S30단계에서,

상기 증류수는 상기 벌크 흑연질화탄소가 첨가된 산성 용액의 부피 대비 5 내지 20배 투입하는 것을 특징으로 하는 세라믹 소결용 조성물 제조방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 S50단계에서,

상기 산화제는 상기 벌크 흑연질화탄소의 질량 대비 0.5 내지 2배 첨가하는 것을 특징으로 하는 세라믹 소결용 조성물 제조방법.

청구항 13

단면이 코어 영역과 상기 코어 영역 위에 놓인 셸 영역을 포함하고,

소결 전 상기 셸 영역의 표면에 청구항 1 내지 7 중 어느 한 항에 기재된 세라믹 소결용 조성물이 흡착된 지르코니아 소결체.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 셸 영역의 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 평균 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{mean})의 분포 비율(D_{max}/D_{mean})은 1.51 내지 2.23인 것을 특징으로 하는 지르코니아 소결체.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 셸 영역의 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 상위 50%에 해당하는 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{50})의 분포 비율(D_{max}/D_{50})은 1.47 내지 2.41인 것을 특징으로 하는 지르코니아 소결체.

청구항 16

청구항 13에 있어서,

상기 코어 영역의 기공률은 3.0 내지 5.0% 이고,

상기 셸 영역의 기공률은 3.0 내지 5.0%인 것을 특징으로 하는 지르코니아 소결체.

청구항 17

청구항 1내지 7 중 어느 한 항에 기재된 세라믹 소결용 조성물이 수용액 내에 분산된 세라믹 소결용 나노시트 및 지르코니아 지지체를 준비하는 단계(S100);

상기 세라믹 소결용 나노시트를 상기 지르코니아 지지체의 표면에 흡착시키는 단계(S200); 및

상압 소결하는 단계(S300)를 포함하는 지르코니아 소결체 제조방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 S100 단계에서,

상기 세라믹 소결용 나노시트의 평균 두께는 15 nm 이하인 것을 특징으로 하는 지르코니아 소결체 제조방법.

청구항 19

청구항 17에 있어서,

상기 S200 단계에서,

상기 세라믹 소결용 나노시트는 상기 지르코니아 지지체 표면의 돌출된 모서리에 우선적으로 흡착되는 것을 특징으로 하는 지르코니아 소결체 제조방법.

청구항 20

청구항 17에 있어서,

상기 S300 단계에서,

상기 상압 소결은 1200 내지 1400 °C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 지르코니아 소결체 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 세라믹 소결용 조성물 및 그 제조방법, 이를 이용한 지르코니아 소결체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 지르코니아 표면에 자발적으로 흡착되어 소결 중 비정상 입자성장을 억제함으로써 치밀하고 균일한 결정립을 가질 수 있는 지르코니아 소결체를 제조할 수 있는 세라믹 소결용 조성물 및 이를 이용한 지르코니아 소결체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지르코니아(zirconia, ZrO_2)는 산화지르코늄(zirconium oxide)을 말하며, 지르코니아의 분말을 소결시킨 지르코니아 소결체는 우수한 내열성, 단열성, 내식성과 뛰어난 기계적 물성을 지니고 있다. 이러한 우수한 특성으로 인하여 지르코니아 소결체는 유리, 제철용 내화물과 내마모 부품, 절삭 부품 등에 사용되어 왔으며, 높은 생체 친화성, 화학적 안정성, 심미성으로 의료용 재료 및 치과용 재료로도 활용되고 있다.

[0003] 지르코니아는 온도에 따라 단사정, 정방정 및 입방정의 3가지 결정구조로 존재한다. 상온에서부터 1170°C 이하에서는 단사정상(monoclinic), 1170°C에서 2370°C까지는 정방정상(tetragonal), 2370°C 이상에서는 입방정상(cubic)으로 존재한다.

[0004] 지르코니아는 소결 후 냉각되는 과정에서 정방정상 또는 입방정상에서 단사정상으로 상전이가 일어나며, 그에 따라 체적의 팽창이 발생하게 된다. 이 때 표면이 고르지 못한 입자는 표면에너지의 이방성으로 인하여 거대 결정립 등 비정상 입자성장이 일어나게 된다. 이로 인해 미세균열이 발생하여 지르코니아 소결체의 물성이 저하되는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제 10-2021-0119009호(2021.10.05)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 제타전위값이 양의 값을 갖도록 흑연질화탄소를 표면 개질하여 제타전위값이 음의 값을 갖는 세라믹 표면에 자발적으로 흡착할 수 있는 세라믹 소결용 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 세라믹 소결용 조성물을 지르코니아의 표면에 흡착시켜 표면에너지를 평균화시킴으로써 소결 후 치밀하고 상대적으로 균일한 입자로 형성되어 구조적 안정성이 향상된 지르코니아 소결체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 소결용 조성물은 제타전위값이 음의 값을 갖는 세라믹 표면에 흡착 가능한 조성물로서, 상기 조성물은 제타전위값이 양의 값을 갖도록 표면이 개질된 흑연질화탄소(graphitic carbon nitride)를 포함한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 세라믹은 지르코니아일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 흑연질화탄소는 양성자화 및 하이드록실화에 의해 표면이 개질된 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 흑연질화탄소의 평균 두께는 15nm 이하일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 흑연질화탄소는 제타전위값이 +10 내지 +40mV일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 흑연질화탄소는 금속 이온이 도핑된 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 이온은 이트륨, 마그네슘, 티타늄, 크롬, 철, 구리, 아연, 지르코늄 및 은으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

[0016] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따라 벌크 흑연질화탄소를 준비하는 단계(S10); 상기 벌크 흑연질화탄소를 산성 용액에 첨가한 후 교반하는 단계(S20); 상기 벌크 흑연질화탄소가 첨가된 산성 용액에 증류수를 투입하여 희석시키는 단계(S30); 상기 희석된 용액을 상온까지 냉각시키는 단계(S40); 상기 냉각된 용액에 산화제를 첨가한 후 교반하는 단계(S50); 및 상기 산화제가 첨가된 용액을 필터링하고 건조시키는 단계(S60)를 포함하는 세라믹 소결용 조성물 제조방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 S20 단계에서, 상기 산성 용액은 황산, 염산 및 질산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 강산을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 S30단계는 -30 내지 10 °C의 온도 범위에서 진행될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 S30단계에서, 상기 증류수는 상기 벌크 흑연질화탄소가 첨가된 산성 용액의 부피 대비 5 내지 20배 투입할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 S50단계에서, 상기 산화제는 상기 벌크 흑연질화탄소의 질량 대비 0.5 내지 2배 첨가할 수 있다.

[0021] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 지르코니아 소결체는 단면이 코어 영역과 상기 코어 영역 위에 놓인 셸 영역을 포함하고, 소결 전 상기 셸 영역의 표면에 상기 세라믹 소결용 조성물이 흡착된다.

[0022] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 셸 영역의 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 평균 결정립 크기를

갖는 결정립(D_{mean})의 분포 비율($D_{\text{max}}/D_{\text{mean}}$)는 1.51 내지 2.23일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 셀 영역의 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 상위 50%에 해당하는 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{50})의 분포 비율(D_{max}/D_{50})은 1.47 내지 2.41일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 코어 영역의 기공률은 3.0 내지 5.0% 이고, 상기 셀 영역의 기공률은 3.0 내지 5.0%일 수 있다.

[0025] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따라 상기 세라믹 소결용 조성물이 수용액 내에 분산된 세라믹 소결용 나노시트 및 지르코니아 지지체를 준비하는 단계(S100); 상기 세라믹 소결용 나노시트를 상기 지르코니아 지지체의 표면에 흡착시키는 단계(S200); 및 상압 소결하는 단계(S300)를 포함하는 지르코니아 소결체 제조방법을 제공한다.

[0026] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 S100 단계에서, 상기 세라믹 소결용 나노시트의 평균 두께는 15 nm 이하일 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 S200 단계에서, 상기 세라믹 소결용 나노시트는 상기 지르코니아 지지체 표면의 돌출된 모서리에 우선적으로 흡착되는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 S300 단계에서, 상기 상압 소결은 1200 내지 1400 °C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0029] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 세라믹 소결용 조성물은 제타전위값이 양의 값을 갖도록 표면이 개질된 흑연질화탄소를 포함함으로써 제타전위값이 음의 값을 갖는 세라믹 표면에 자발적으로 흡착이 가능한 효과가 있다.

[0030] 또한, 상기와 같은 본 발명에 따르면, 제타전위값이 양의 값을 갖도록 표면이 개질된 흑연질화탄소를 포함하는 세라믹 소결용 조성물은 지르코니아 표면의 돌출된 모서리 등에 우선적으로 흡착되며, 이로 인해 표면에너지가 평준화되어 비정상 입자성장을 억제함으로써 소결 후 지르코니아 소결체의 구조적 안정성이 향상된 효과가 있다.

[0031] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해 될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 중성 pH 영역에서 측정된 벌크 흑연질화탄소(Bulk g-C₃N₄), 표면 개질된 흑연질화탄소(Surface modified g-C₃N₄) 및 지르코니아(Zirconia)의 제타전위값을 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 소결용 조성물 제조방법의 공정흐름도이다.

도 3은 표면 개질된 흑연질화탄소를 포함하는 세라믹 소결용 조성물이 지르코니아 셀 영역의 표면에 흡착되는 과정 및 표면에너지 변화를 나타내는 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코니아 소결체 제조방법의 공정흐름도이다.

도 5는 실시예 1(Sintered g-C₃N₄/ZrO₂) 및 비교예 1(Sintered ZrO₂)의 (a)표면 및 (b)단면을 나타내는 SEM이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 따라서, 몇몇 실시예에서, 잘 알려진 공정 단계들, 잘 알려진 소자 구조 및 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 명세서

전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

- [0034] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0035] 각 단계들에 있어 식별부호는 설명의 편의를 위하여 사용되는 것으로 식별부호는 각 단계들의 순서를 설명하는 것이 아니며, 각 단계들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않는 이상 명기된 순서와 다르게 실시될 수 있다. 즉, 각 단계들은 명기된 순서와 동일하게 실시될 수도 있고 실질적으로 동시에 실시될 수도 있으며 반대의 순서대로 실시될 수도 있다.
- [0036] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0037] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 세라믹 소결용 조성물은 제타전위값이 음의 값을 갖는 세라믹 표면에 흡착 가능한 조성물로서, 제타전위값이 양의 값을 갖도록 표면이 개질된 흑연질화탄소(graphitic carbon nitride)를 포함한다.
- [0038] 세라믹은 중성 pH 영역에서 제타전위(zeta potential)값이 음의 값을 갖는 지르코니아인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않고 제타전위값이 음의 값을 갖는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia stabilized zirconia, ScSZ), 세리아(ceria) 등 다양한 세라믹 물질을 활용할 수 있다.
- [0039] 표면 개질 전 흑연질화탄소는 중성 pH 영역에서 제타전위값이 음의 값을 가지고 있어 정전기적 반발력에 의해 세라믹 표면에 자발적으로 흡착이 불가능하나, 본 발명과 같이 양성자화(protonation)에 의해 표면이 개질되는 경우 중성 pH 영역에서 제타전위값이 +10 내지 +40 mV의 양의 값을 가지게 되어 세라믹 표면에 자발적으로 흡착이 가능하다(도 1 참조). 흑연질화탄소의 표면 개질 방법에 대한 자세한 설명은 후술하기로 한다.
- [0040] 흑연질화탄소는 나노시트 형태일 수 있으며, 흑연질화탄소의 평균 두께는 15 nm 이하일 수 있으며, 바람직하게는 10 nm 이하일 수 있다. 만약, 흑연질화탄소의 평균 두께가 15 nm 초과인 경우 세라믹 표면에 균질하지 않게 흡착되어 세라믹의 소결성이 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 정전기적 인력에 의해 세라믹 표면에 자발적으로 흡착되는 효율을 고려 시 10nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0041] 흑연질화탄소는 흡착 대상 세라믹 물질에 따라 추가적으로 금속 이온이 도핑(doping)될 수 있다. 예를 들어, 흑연질화탄소가 포함된 세라믹 소결용 조성물의 흡착 대상이 지르코니아인 경우, 흑연질화탄소에 이트륨염 또는 마그네슘염을 첨가하여 이트륨(Y) 또는 마그네슘(Mg) 이온을 도핑하면 지르코니아 소결체의 상전이에 따른 구조적 안정성과 경도, 인성 등 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 다만, 이에 한정되지 않고 요구되는 기계적 물성 등에 따라 티타늄, 크롬, 철, 구리, 아연, 지르코늄 또는 은과 같은 다양한 전이금속 이온이 도핑될 수 있다.
- [0042] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 소결용 조성물 제조방법의 공정흐름도이다.
- [0043] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 소결용 조성물 제조방법은 벌크 흑연질화탄소를 준비하는 단계(S10); 상기 벌크 흑연질화탄소를 산성 용액에 첨가한 후 교반하는 단계(S20); 상기 벌크 흑연질화탄소가 첨가된 용액에 증류수를 투입하여 희석시키는 단계(S30); 상기 희석된 용액을 상온까지 냉각시키는 단계(S40); 상기 냉각된 용액에 산화제를 첨가한 후 교반하는 단계(S50); 및 상기 산화제가 첨가된 용액을 필터링하고 건조시키는 단계(S60)를 포함한다.
- [0044] 먼저, 벌크 흑연질화탄소를 준비한다(S10).
- [0045] 벌크 흑연질화탄소는 (멜라민을 가열 후 중합하는 방법을 포함한 당업계에서 공지된 다양한 방법을 이용할 수 있다.
- [0046] 다음으로, 벌크 흑연질화탄소를 산성 용액에 첨가한 후 교반한다(S20).
- [0047] 산성 용액은 황산, 염산 및 질산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 강산일 수 있다. 산성 용액은 흑연질화탄소 나노시트가 겹겹이 적층된 벌크 흑연질화탄소의 나노시트 사이로 침투하여 흑연질화탄소

나노시트 층간의 반데르발드 인력을 약하게 만듦으로써 벌크 흑연질화탄소로부터 흑연질화탄소 나노시트의 박리가 용이하게 하기 위함이다. 교반은 산성 용액이 벌크 흑연질화탄소의 나노시트 사이로 충분히 침투할 수 있도록 12시간 이상 수행되는 것이 바람직하며, 벌크 흑연질화탄소가 첨가된 황산 용액을 초음파 처리하여 분산시킨 후 교반을 수행할 수 있다.

[0048] 다음으로, 벌크 흑연질화탄소가 첨가된 산성 용액에 증류수를 투입하여 희석시킨다(S30).

[0049] 증류수 희석 단계는 증류수 투입에 의한 과도한 발열을 효과적으로 제어하기 위하여 -30 내지 10 °C의 온도 범위 조건에서 이루어지는 것이 바람직하다. 증류수 투입에 의해 벌크 흑연질화탄소로부터 흑연질화탄소 나노시트가 박리되어 분산되며, 투입되는 증류수는 벌크 흑연질화탄소가 첨가된 산성 용액의 부피 대비 5 내지 20배 투입하는 것이 바람직하다. 만약, 5배 미만의 증류수가 투입되는 경우에는 벌크 흑연질화탄소가 첨가된 산성 용액의 희석이 충분히 이루어지지 않아 흑연질화탄소 나노시트가 재응집될 수 있으며, 20배 초과 증류수가 투입되는 경우에는 흑연질화탄소 나노시트의 박리가 제대로 이루어지지 않은 벌크 흑연질화탄소가 분산될 수 있다.

[0050] 다음으로, 희석된 용액을 상온까지 냉각시킨(S40) 다음, 냉각된 용액에 산화제를 첨가한 후 교반한다(S50). 한편, 본 발명에서의 상온이라 함은 0 내지 25°C를 의미한다.

[0051] 산화제는 과망간산칼륨, 중크롬산나트륨, 황산, 과산화수소 중 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 과망간산칼륨일 수 있다. 산화제는 흑연질화탄소 나노시트의 박리와 흑연질화탄소 나노시트 표면을 개질시켜 제타전위값이 양의 값을 갖도록 하는 역할을 수행하며, 구체적으로 흑연질화탄소 나노시트의 탄소원자는 하이드록시기에 의해 하이드록실화(hydroxylation) 및 카르복실화(carboxylation) 되고 질소원자는 수소 양이온을 받아 양성자화(protonation) 됨으로써 흑연질화탄소 나노시트의 표면을 개질 시킨다.

[0052] 산화제 첨가 단계에서 첨가되는 산화제는 벌크 흑연질화탄소의 질량 대비 0.5 내지 2배 첨가하는 것이 바람직하다. 만약, 0.5배 미만의 산화제가 첨가되는 경우 흑연질화탄소 나노시트의 박리와 표면 개질 반응이 충분히 일어나지 않을 수 있으며, 2배 초과 산화제가 첨가되는 경우 하이드록실화 및 카르복실화 우세반응으로 제타전위값이 음의 값을 갖게 되고 표면 결합으로 인해 흑연질화탄소 나노시트가 분해되어 손상될 가능성이 있다.

[0053] 마지막으로, 산화제가 첨가된 용액을 필터링하고 건조시킨다(S60).

[0054] 표면개질 공정을 마친 용액 내에는 산성용액, 산화제 및 카운터 이온(counter ion) 등 많은 불순물들이 존재하므로 필터링하여 불순물을 제거하며, 이 때 필터링과 함께 5회 이상 증류수로 세척을 진행하는 것이 바람직하다. 표면 개질된 흑연질화탄소 나노시트를 포함하는 필터링된 회수물은 큰 비표면적으로 인하여 수분을 많이 가지고 있으므로 건조시켜 수분을 제거하며, 약 60도에서 약 24시간 이상 진공건조하는 것이 바람직하다.

[0055] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 지르코니아 소결체는 단면이 코어 영역과 코어 영역 위에 놓인 셸 영역을 포함하고, 소결 전 셸 영역의 표면에 제타전위값이 양의 값을 갖도록 표면이 개질된 흑연질화탄소를 포함하는 세라믹 소결용 조성물이 함입된다.

[0056] 지르코니아 소결체의 셸 영역의 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 평균 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{mean})의 분포 비율(D_{max}/D_{mean})은 1.51 내지 2.23일 수 있으며, 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 상위 50%에 해당하는 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{50})의 분포 비율(D_{max}/D_{50})은 1.47 내지 2.41일 수 있다.

[0057] 또한, 지르코니아 소결체의 코어 영역의 기공률은 3.0 내지 5.0% 이고, 셸 영역의 기공률은 3.0 내지 5.0% 일 수 있다.

[0058] 지르코니아 소결체는 소결 전 지르코니아 셸 영역의 표면에 제타전위값이 양의 값을 갖도록 표면이 개질된 흑연질화탄소를 포함하는 세라믹 소결용 조성물이 함입되며, 특히 세라믹 소결용 조성물은 (열역학 제2법칙에 따라 보다 높은 표면에너지를 가지고 있는 소결 전 지르코니아 셸 영역의 표면의 돌출된 모서리(kink)에 우선적으로 흡착됨에 따라 소결 전 지르코니아 셸 영역의 표면에너지가 평준화될 수 있다(도 3 참조). 소결 전 지르코니아 셸 영역의 표면에너지 평준화는 소결 과정에서 비정상 입자성장을 억제할 수 있으며, 이로 인해 지르코니아 소결체의 셸 영역의 입자가 치밀하고 균일한 결정립을 가지게 되어 구조적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0059] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코니아 소결체 제조방법의 공정흐름도이다.

[0060] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코니아 소결체 제조방법은 세라믹 소결용 조성물이 수용액 내에 분산된 세라믹 소결용 나노시트 및 지르코니아 지지체를 준비하는 단계(S100); 상기 세라믹 소결용 나노시

트를 상기 지르코니아 지지체의 표면에 흡착시키는 단계(S200); 및 상압 소결하는 단계(S300)를 포함한다.

[0061] 먼저, 세라믹 소결용 나노시트 및 지르코니아 지지체를 준비한다(S100).

[0062] 세라믹 소결용 나노시트의 평균 두께는 15 nm 이하일 수 있으며, 바람직하게는 10 nm 이하 일 수 있다. 만약, 세라믹 소결용 나노시트의 두께가 15 nm 초과인 경우 지르코니아 지지체의 표면에 균질하지 않게 흡착되어 지르코니아 지지체의 소결성이 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 정전기적 인력에 의해 지르코니아 지지체의 표면에 자발적으로 흡착되는 효율을 고려 시 10 nm 이하인 것이 바람직하다.

[0063] 다음으로, 세라믹 소결용 나노시트를 지르코니아 지지체의 표면에 흡착시킨다(S200).

[0064] 세라믹 소결용 나노시트는 제타전위값이 양의 값을 갖도록 표면이 개질된 흑연질화탄소를 포함하므로 제타전위 값이 음의 값을 가지는 지르코니아 지지체의 표면에 자발적으로 흡착될 수 있으며, 열역학 제2법칙에 따라 보다 높은 표면에너지를 가지고 있는 지르코니아 지지체 표면의 돌출된 모서리에 우선적으로 흡착될 수 있다.

[0065] 마지막으로, 세라믹 소결용 나노시트가 흡착된 지르코니아 지지체를 상압 소결한다(S300).

[0066] 상압 소결하는 단계는 1200 내지 1400℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 만약, 상압 소결 온도가 1200℃ 미만인 경우에는 불완전한 소결로 인해 소결체의 열적 또는 기계적 특성이 좋지 않을 수 있으며, 1400℃를 초과하는 경우에는 에너지의 소모가 많이 비경제적일 뿐만 아니라 과도한 입자성장을 가져와 지르코니아 소결체의 기계적 물성이 좋지 않을 수 있다.

[0067] 이하 본 발명의 세라믹 소결용 조성물 및 그 제조방법, 이를 이용한 지르코니아 소결체 및 그 제조방법에 대한 실시예를 살펴본다. 그러나 이는 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 발명의 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0069] 실시예 1: 세라믹 소결용 조성물을 이용한 지르코니아 소결체 제조

[0070] [세라믹 소결용 조성물 제조]

[0071] 멜라민을 원료로 열처리하여 벌크 흑연질화탄소를 준비하였다. 벌크 흑연질화탄소를 95% 황산 용액에 첨가하고 30분간 초음파 처리 후 12시간 동안 교반하였다. 교반된 용액이 담긴 비이커를 얼음물이 담긴 넓은 플라스크에 넣은 후, 교반된 용액 부피의 10배에 해당하는 양의 증류수를 천천히 부어 희석시켰다. 희석된 용액을 상온까지 냉각 후 과망간산칼륨을 첨가하고 24시간 동안 교반하였다. 이 후, 산화제가 첨가된 용액을 필터링한 다음 진공오븐을 이용하여 60도에서 24시간 동안 진공건조시켜 세라믹 소결용 조성물을 제조하였다.

[0073] [지르코니아 소결체 제조]

[0074] 구형의 미세 지르코니아 시트를 기반으로 표면에 5μm 두께로 지르코니아 나노입자를 쌓은 후 지르코니아 나노입자 표면에 세라믹 소결용 조성물을 흡착시켰다. 지르코니아 나노입자 표면에 세라믹 소결용 조성물이 흡착되면 감압필터 후 진공건조하여 분말을 회수하였다. 회수된 분말은 대기 분위기에서 소결 온도 1200℃ 조건에서 1시간 동안 상압 소결하여 지르코니아 소결체를 얻었다.

[0076] 실시예 2: 세라믹 소결용 조성물을 이용한 지르코니아 소결체 제조

[0077] 소결 온도를 1300℃로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 본 실시예의 지르코니아 소결체를 얻었다.

[0079] 비교예 1: 세라믹 소결용 조성물을 이용하지 않은 지르코니아 소결체 제조

[0080] 세라믹 소결용 조성물을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 본 비교예의 지르코니아 소결체를 얻었다.

[0082] **비교예 2: 세라믹 소결용 조성물을 이용하지 않은 지르코니아 소결체 제조**

[0083] 세라믹 소결용 조성물을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 본 비교예의 지르코니아 소결체를 제조하였다.

[0085] **시험예 1: 실시예 1 및 비교예 1의 지르코니아 소결체의 SEM이미지 비교**

[0086] 도 5(a)를 참조하면, 세라믹 소결용 조성물을 이용하지 않은 지르코니아 소결체(비교예 1)의 셸 영역의 평균 결정립 크기는 120.8nm 이며, 세라믹 소결용 조성물을 이용한 지르코니아 소결체(실시예 1)의 셸 영역의 평균 결정립 크기는 106.0nm로 측정되었으며, 세라믹 소결용 조성물을 이용한 지르코니아 소결체(실시예 1)는 소결 과정에서 비정상 입자성장에 의한 거대 결정립이 없어 보다 치밀하고 균일한 결정립을 가진 지르코니아 소결체가 되었음을 알 수 있다.

[0087] 도 5(b)를 참조하면, 세라믹 소결용 조성물을 이용하지 않은 지르코니아 소결체(비교예 1)는 코어 영역과 셸 영역의 경계에서 공극이 발생하여 경계선이 뚜렷하게 관찰되었으나, 세라믹 소결용 조성물을 이용한 지르코니아 소결체(실시예 1)은 코어 영역과 셸 영역의 경계를 관찰하기 어려울 만큼 밀착성이 향상되어 보다 치밀하고 균일한 결정립을 가진 지르코니아 소결체가 되었음을 알 수 있다.

[0089] **시험예 2: 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 지르코니아 소결체의 특성 비교**

[0090] 실시예 1 및 비교예 1의 셸 영역의 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 평균 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{mean})의 분포 비율(D_{max}/D_{mean}) 및 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 상위 50%에 해당하는 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{50})의 분포 비율(D_{max}/D_{50})을 측정한 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

구분	D_{max}/D_{mean}	D_{max}/D_{50}
실시예 1	2.23	2.41
비교예 1	2.40	2.48

[0091]

[0092] 표 1을 참조하면, 세라믹 소결용 조성물을 이용하지 않은 지르코니아 소결체(비교예 1)의 셸 영역의 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 평균 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{mean})의 분포 비율(D_{max}/D_{mean}) 및 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 상위 50%에 해당하는 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{50})의 분포 비율(D_{max}/D_{50})은 각각 2.40 및 2.48이었으나, 세라믹 소결용 조성물을 이용한 지르코니아 소결체(실시예 1)는 각각 2.23 및 2.41로 측정되어 보다 치밀하고 균일한 결정립을 가진 지르코니아 소결체가 되었음을 알 수 있었다.

[0093] 실시예 2 및 비교예 2의 셸 영역의 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 평균 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{mean})의 분포 비율(D_{max}/D_{mean}) 및 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 상위 50%에 해당하는 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{50})의 분포 비율(D_{max}/D_{50})을 측정한 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

구분	Dmax/Dmean	Dmax/D50
실시예 2	1.51	1.47
비교예 2	2.51	2.30

[0094]

[0095]

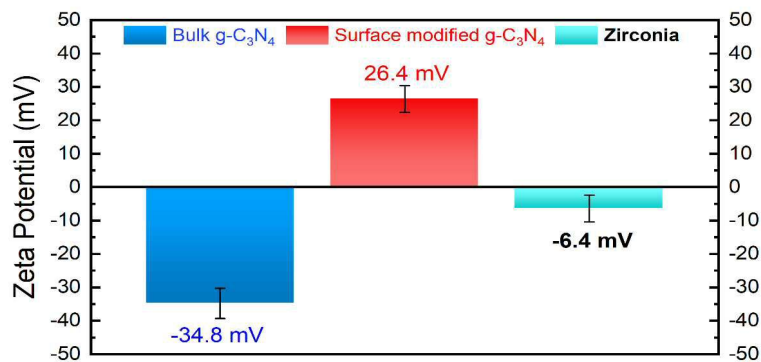
표 2를 참조하면, 세라믹 소결용 조성물을 이용하지 않은 지르코니아 소결체(비교예 2)의 쉘 영역의 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 평균 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{mean})의 분포 비율(D_{max}/D_{mean}) 및 최대 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{max})과 상위 50%에 해당하는 결정립 크기를 갖는 결정립(D_{50})의 분포 비율(D_{max}/D_{50})은 각각 2.15 및 2.30이었으나, 세라믹 소결용 조성물을 이용한 지르코니아 소결체(실시예 2)는 각각 1.51 및 1.47로 측정되어 보다 치밀하고 균일한 결정립을 가진 지르코니아 소결체가 되었음을 알 수 있었다.

[0096]

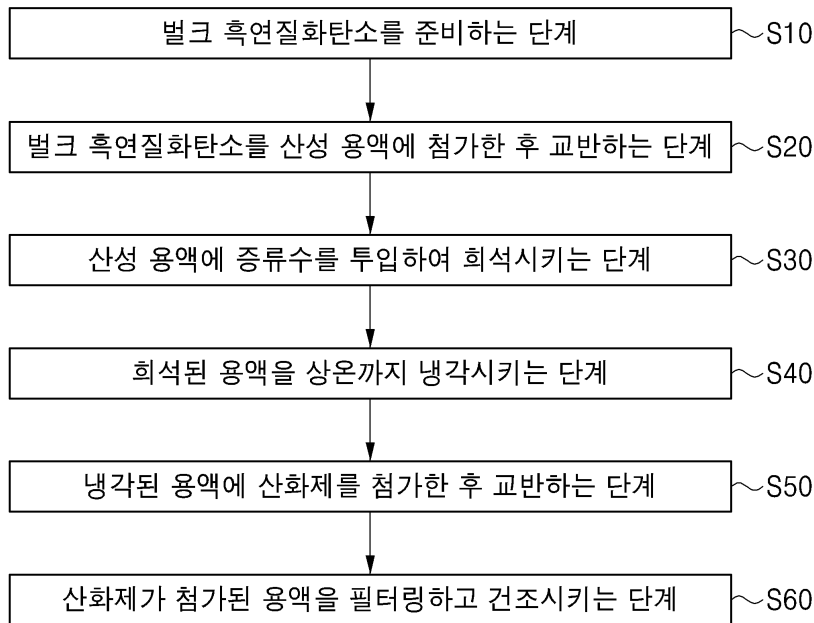
이상에서 설명된 본 발명의 실시예는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명의 보호범위는 본 발명 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등예를 포함할 수 있다.

도면

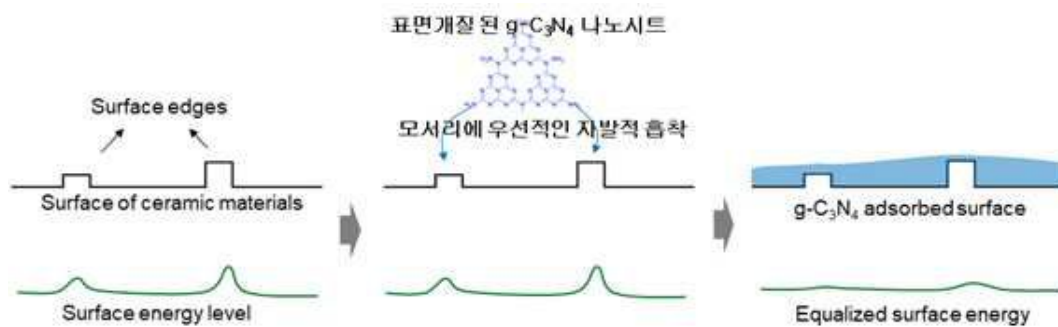
도면1



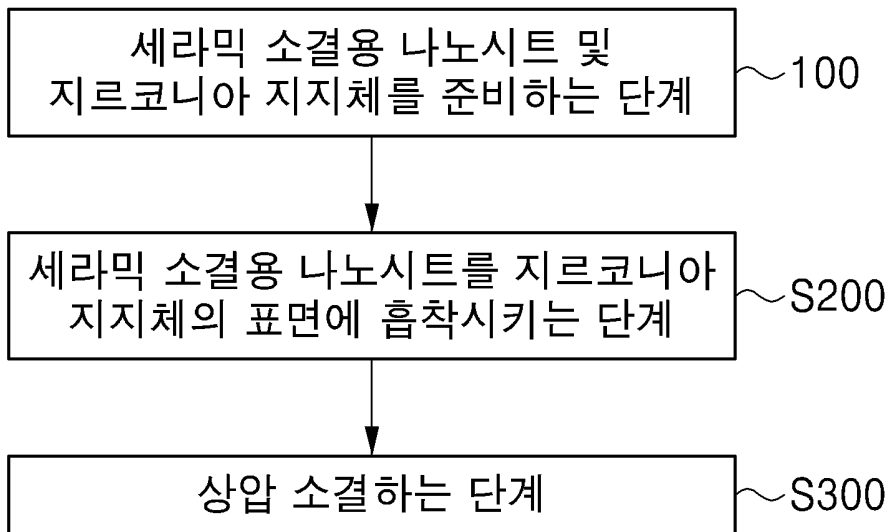
도면2



도면3



도면4



도면5

