



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0097181
(43) 공개일자 2022년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/58 (2006.01) C04B 35/634 (2006.01)
C04B 41/83 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/58078 (2013.01)
C04B 35/63444 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0125089
(22) 출원일자 2021년09월17일
심사청구일자 2021년09월17일
(30) 우선권주장
1020200189076 2020년12월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)
(72) 발명자
정연길
경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 118동 606호(상남동, 대동아파트)
손정훈
경상남도 김해시 율하1로 90, 603동 603호(율하동, 율상마을모아미래도6단지)
김봉구
경상남도 김해시 삼안로255번길 8(삼방동)
(74) 대리인
김정수

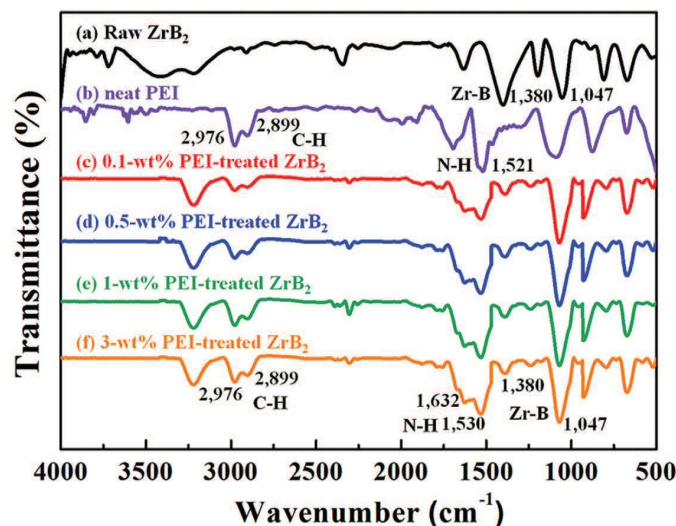
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 분산성이 우수한 이붕화 지르코늄 분말의 제조방법 및 이에 의해 제조된 이붕화 지르코늄 분말

(57) 요약

본 발명은, (a) 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 코어 및 이산화티타늄(TiO_2)을 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 입자를 제조하는 단계, (b) 상기 코어-셸 구조의 코어를 제거해, 이산화티타늄 및 이산화규소를 포함하는 외벽을 가지는 중공 나노입자를 제조하는 단계, (c) 상기 중공 나노입자를 열처리하는 단계 및 (d) 상기 열처리된 중공 나노입자를 전기절연성 분산매에 분산시키는 단계를 포함하는 전기유변유체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 전기유변유체에 대한 것으로서, 본 발명에 의하면 열처리를 통해 결정성을 조절한 이산화규소/이산화티타늄 중공 나노입자를 전기유변유체의 분극성 입자로 사용하여 전기유변유체의 전단 응력을 제어함으로써, 분극성 입자의 형태를 조절해 전기유변유체의 성능을 조절하는 종래 기술에 비해 보다 간단하고 경제적으로 향상된 성능의 전기유변유체를 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 41/83 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711113639
과제번호	2018R1A5A6075959
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	메카트로닉스 융합 부품 소재 연구센터
기 여 율	1/3
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2018.09.01 ~ 2021.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130177
과제번호	2021R1A4A1052059
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실사업
연구과제명	차세대 가스터빈용 코팅 소재 및 공정 원천 핵심기술 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.04.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415165278
과제번호	20194030202450
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	청정화력핵심기술개발
연구과제명	발전용 F급 가스터빈 고온부품 재생정비 기술 개발 및 실증
기 여 율	1/3
과제수행기관명	(주) 성일터빈
연구기간	2018.05.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 이붕화 지르코늄(ZrB_2) 입자 표면을 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI)으로 개질해 아미노기로 기능화된 이붕화 지르코늄 입자를 제조하는 단계; 및

(b) 상기 아미노기로 기능화된 이붕화 지르코늄 입자를 건조시키는 단계;

를 포함하는 분산성이 우수한 이붕화 지르코늄 분말의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)는,

(a-1) 이붕화 지르코늄 분말을 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI) 용액에 첨가한 혼합 용액을 교반하는 단계; 및

(a-2) 상기 혼합 용액 내에 침전된 이붕화 지르코늄 입자를 분리하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이붕화 지르코늄 분말의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 단계 (a-1)에서,

이붕화 지르코늄 분말 0.5 g을 농도 0.1 내지 3 wt%의 PEI 수용액 100mL에 첨가한 혼합 용액을 교반하는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이붕화 지르코늄 분말의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 이붕화 지르코늄 분말.

청구항 5

제4항에 따른 이붕화 지르코늄 분말을 포함하는 슬러리 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 분산성이 향상된 이붕화 지르코늄 분말의 제조방법 및 이에 의해 제조된 이붕화 지르코늄 분말에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 이붕화 지르코늄(zirconium diboride, ZrB_2)는 열적 특성 및 기계적 특성이 우수한 초고온 세라믹(Ultra High Temperature Ceramics, UHTC)로서 3000 °C 이상의 높은 융점과 높은 경도, 내마모성으로 극한 환경에서 다양한 용도로 사용되고 있다.

[0003] 구체적으로, ZrB_2 는 항공 우주 분야의 열차폐 시스템을 포함하여 고온 및 고압의 극한 환경에 노출되어야 하는 응용 분야에 사용되며, 노즈콘(nose cone), 리딩 엣지(leading edge) 등의 부품 형태로 주로 사용된다. 이러한 부품들을 제조하기 위한 ZrB_2 로 이루어진 성형체는 통상적으로 열간 프레스에 의해 제조되고 있는데, 해당 공정

에 의해 얻어지는 성형체의 형상 및 크기는 단순하고 제한적이다.

[0004] 따라서, 복잡한 형상 및 다양한 크기를 가지는 ZrB_2 로 이루어진 제품 제조를 위해서는 슬립 캐스팅 및 겔 캐스팅과 같은 콜로이드 공정(colloidal process)이 필요하다.

[0005] 콜로이드 가공으로 고밀도 및 니어넷(near net) 형상의 제품을 제조하려면 원료 슬러리가 복잡한 형상의 금형을 완벽하게 채워야 하므로, 고분산도와 저점도의 높은 고체 로딩량(high-solid-loading)을 가지는 ZrB_2 슬러리를 생산하는 것이 중요하지만, ZrB_2 입자들은 높은 표면 에너지와 반데르발스 힘으로 인해 응집되는 경향을 가져 분산성이 낮은 문제점이 있다.

[0006] 이에, 종래 기술에서는 ZrB_2 슬러리에 다양한 분산제를 첨가하거나 pH를 조절하여 슬러리의 분산도를 개선하고자 하는 시도가 이루어졌다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Jung, E.-Y., Kim, J.-H., Jung, S.-H. and Choi, S.-C., 2012. Synthesis of ZrB_2 powders by carbothermal and borothermal reduction. Journal of Alloys and Compounds, 538, pp.164-168.

(비특허문헌 0002) Ortiz, A.L., Zamora, V. and Rodriguez-Rojas, F., 2012. A study of the oxidation of ZrB_2 powders during high-energy ball-milling in air. Ceramics International, 38, pp.2857-2863.

(비특허문헌 0003) Song, J.G., Zhang, L.M., Li, J.G. and Song, J.R., 2008. Influence of ultrasonic on the dispersibility of ZrB_2 particles. Materials and Manufacturing Processes, 23, pp.98-101.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 분산제를 사용하거나 pH 조정 등의 추가 공정을 실시하지 않더라도 우수한 분산성을 가지는 ZrB_2 슬러리의 제조를 위해 사용할 수 있는 ZrB_2 분말의 제조방법 및 이에 의해 제조된 ZrB_2 분말을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 (a) 이붕화 지르코늄(ZrB_2) 입자 표면을 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI)으로 개질해 아미노기로 기능화된 이붕화 지르코늄 입자를 제조하는 단계, 및 (b) 상기 아미노기로 기능화된 이붕화 지르코늄 입자를 건조시키는 단계를 포함하는 분산성이 우수한 이붕화 지르코늄 분말의 제조방법을 제안한다.

[0010] 또한, 상기 단계 (a)는, (a-1) 이붕화 지르코늄 분말을 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI) 용액에 첨가한 혼합 용액을 교반하는 단계, 및 (a-2) 상기 혼합 용액 내에 침전된 이붕화 지르코늄 입자를 분리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이붕화 지르코늄 분말의 제조방법을 제안한다.

[0011] 또한, 상기 단계 (a-1)에서, 이붕화 지르코늄 분말 0.5 g을 농도 0.1 내지 3 wt%의 PEI 수용액 100mL에 첨가한 혼합 용액을 교반하는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이붕화 지르코늄 분말의 제조방법을 제안한다.

[0012] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 방법에 의해 제조된 이붕화 지르코늄 분말을 제안한다.

[0013] 그리고, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서 상기 이붕화 지르코늄 분말을 포함하는 슬러리 조성물을 제안한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 분산성이 우수한 이붕화 지르코늄 분말의 제조방법에 의하면, 이붕화 지르코늄 입자 표면을 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI)으로 개질해 아미노기로 기능화된 표면을 가지는 이붕화 지르코늄 분말을

제조함으로써 슬러리 제조시 분산제를 사용하거나 pH 조정 등의 추가 공정을 실시하지 않더라도 우수한 분산성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0015]

도 1은 본원 실시예에서 각 샘플에 대한 FTIR 스펙트럼이다[(a) ZrB_2 , (b) PEI, (c) 0.1 wt% PEI 처리 ZrB_2 , (d) 0.5 wt% PEI 처리 ZrB_2 , (e) 1 wt% PEI 처리 ZrB_2 및 (f) 3 wt% PEI 처리 ZrB_2].

도 2는 본원 실시예에서 ZrB_2 및 다양한 농도(0.1 ~ 3 wt%)의 PEI로 처리된 ZrB_2 의 제타 전위를 측정한 결과이다.

도 3(a) 내지 도 3(c)는 각각 ZrB_2 , 0.1 wt% PEI 처리 ZrB_2 및 0.1 wt% PEI 처리 ZrB_2 의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 4는 1 wt% PEI 처리 ZrB_2 의 온도에 따른 중량 변화를 보여주는 TGA 곡선이다.

도 5는 ZrB_2 및 다양한 농도(0.1 ~ 3 wt%)의 PEI로 처리된 ZrB_2 의 PSD 분석 결과이다.

도 6은 ZrB_2 및 다양한 농도(0.1 ~ 3 wt%)의 PEI로 처리된 ZrB_2 의 PDI 분석 결과이다.

도 7은 1 wt%의 PEI로 처리된 ZrB_2 를 다양한 고체 함량(10 ~ 50 vol%)으로 포함하는 ZrB_2 슬러리의 점도 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0017]

본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0018]

본 명세서에서 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 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0019]

이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0020]

본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0021]

<실시예>

[0022]

1. PEI로 표면 처리해 아미노기로 기능화된 ZrB_2 분말의 제조

[0023]

먼저, 시판되는 이봉화 지르코늄(ZrB_2 , 1-2 μ m, APS 분말, 99.5%, Alfa Aesar, 미국) 분말 2g을 원심분리기를 사용하여 탈이온수로 2회 세척하였다. 준비된 ZrB_2 입자를 4,500rpm로 분리하였다. 아민 기능화를 위해 탈이온수와 분지형 PEI (Mw ~ 25,000, Sigma Aldrich, 미국)가 포함된 수용액을 준비했다. 농도 0.1, 0.5, 1 및 3 wt%의 PEI 수용액은 100 mL의 탈이온수에 PEI를 녹이고 마그네틱 교반기를 사용하여 혼합하여 제조하였다. 탈이온수로 세척된 입자(0.5g)를 PEI 용액과 혼합하고 30분 동안 초음파 처리하여 분산시켰다. 그 다음으로, 각 용액을 500mL 유리병에 넣고 1시간 동안 80℃에서 300rpm로 교반하여 기능화했다. 처리된 용액을 실온으로 자연 냉각되도록 하였다. 입자들이 동시에 침전되었으며, 약 2시간 후 상층액(supernatant)을 4,500rpm의 원심분리기로 완전히 분리하였다. 분리된 입자는 탈이온수와 초음파 세척기를 이용하여 5회 세척하였다. 마지막으로, 제조된

ZrB₂ 분말을 80℃에서 건조하였다.

[0024] **2. PEI 처리된 ZrB₂ 입자의 표면 특성**

[0025] PEI를 이용한 표면 처리가 입자의 표면 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 ZrB₂, 순수 PEI 및 다양한 함량의 PEI 처리된 ZrB₂ 입자의 FTIR 스펙트럼을 도 1에 도시하였다. ZrB₂의 스펙트럼에서 Zr-B 결합에 기인한 피크는 1,047 및 1,380 cm⁻¹에서 관찰되었습니다. 순수 PEI의 스펙트럼에서는 1,520 cm⁻¹, 2,899-2,976 cm⁻¹ 범위에서 피크가 관찰되었다. 이러한 피크는 각각 N-H 굽힘(bending) 모드와 CH 신장(stretching) 모드에 기인한다. 2,899-2,976 cm⁻¹ 범위의 피크는 폴리머인 PEI의 아민기 탄소 지방족 CH₂CH₂ 스페이서에 기인한다. ZrB₂의 스펙트럼과 비교하여 PEI 처리된 ZrB₂에서 뚜렷한 피크가 관찰되었다. 1,530 및 1,632 cm⁻¹의 특정 피크는 각각 N-H 굽힘 및 진동 모드에 기인하는 반면, 2,899-2,976 cm⁻¹ 범위의 피크는 C-H 신장 모드에 기인합니다. 이러한 피크는 순수 PEI 스펙트럼의 피크와 일치한다. N-H 결합과 C-H 결합의 두 피크의 세기는 표면에 결합된 PEI의 양이 증가하여 PEI 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 그러나, 1wt% 및 3wt% PEI 처리된 ZrB₂ 샘플의 N-H 및 C-H 결합 피크의 강도는 거의 다르지 않았다. 1wt%의 PEI 함량에서 표면 관능기의 수가 포화된 것으로 보인다.

[0026] 표면 전하 특성을 분석하기 위해 다양한 PEI 함량으로 처리된 ZrB₂ 입자의 제타 전위(zeta potential)를 pH 2-12에서 측정하였다(도 2). ZrB₂의 경우 등전점(IEP)은 pH 6.6이었고 제타 전위는 -17 내지 16mV 범위에 있었다. IEP보다 낮은 pH 범위의 제타 전위는 양수이고, IEP보다 높은 pH 범위의 제타 전위는 음수이다. 제타 전위의 가장 높은 절대값은 pH 11에서 -17 mV이었다. ZrB₂의 제타 전위는 pH 6-7에서 중성 제타 전위 값에 가까웠는데, 이는 ZrB₂가 중성 pH 영역에서 작은 표면 전하를 가짐을 의미한다. ZrB₂는 정전기적 장해(electrostatic hindrance)를 고려하면 분산성에 도움이 되지 않는다고 추론할 수 있다. 그러나, PEI 처리된 ZrB₂ 샘플의 IEP는 pH 6.8에서 더 높은 pH 영역으로 이동했다. IEP는 각각 0.1, 0.5, 1 및 3wt%의 PEI 함량에서 pH 10.3, 10.7, 11.1 및 10.9로 변화되었다. IEP는 PEI 함량에 따라 증가하였으나 PEI 함량 3wt%에서는 약간 감소하였다. 10 미만의 pH에서 제타 전위는 양(+)의 영역으로 이동했다. 이는 PEI의 아민기 결합으로 인한 표면 전하 변화에 기인한다. 가장 높은 제타 전위는 1wt%의 PEI를 처리한 샘플에 대해 측정되었다. pH 7 미만에서도 선형적 관계를 나타냈다. pH > IEP에서 제타 전위의 크기는 pH < IEP에서보다 낮았다. 일반적으로 가장 높은 분산도를 제공하는 제타 전위는 산 또는 염기 범위에서 얻어진다. 적절한 제타 전위를 달성하려면 추가적인 pH 조절이 필요하다. 따라서 추가적인 pH 조절 없는 간단한 공정을 위해서는 중성 pH 범위에서 입자의 적절한 제타 전위가 필요하다. pH 7에서 0.1, 0.5, 1 및 3wt% PEI 처리된 ZrB₂ 샘플의 제타 전위는 각각 +24, +35, +46 및 +45 mV이었다. 가장 높은 제타 전위를 제공하는 PEI의 함량은 1wt%이었다. 3wt%의 PEI 함량에서 제타 전위는 약간 감소했는데, 이는 입자 표면의 과포화 PEI에 기인할 수 있다. PEI의 과포화는 전기 이중층(electric double layer)을 압축시켜 입자 간의 정전기적 반발력 감소에 영향을 미친다. 결과적으로, 추가 pH 조절 없이 중성 범위에서 가장 큰 표면 전하는 1wt%의 PEI를 사용한 경우에 얻어질 수 있었다.

[0027] PEI 처리 전후의 ZrB₂ 입자의 형태를 SEM으로 관찰하였다. 도 3은 ZrB₂와 0.1 및 1wt% PEI로 처리된 ZrB₂의 SEM 이미지를 보여준다. ZrB₂는 불규칙한 형태를 가졌으며 입자 크기는 약 1-2μm의 범위에 있었다. PEI 처리된 ZrB₂의 표면 형상은 표면 처리 후에도 ZrB₂와 거의 차이가 없었다. PEI 처리는 ZrB₂ 입자의 손상에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

[0028] TGA를 수행하여 1wt% PEI 처리된 ZrB₂에서 ZrB₂ 표면의 PEI 함량과 열 거동을 측정하였다(도 4). 분석은 공기 분위기 및 21~800℃의 온도 범위에서 수행되었다. 가열 속도는 10℃/min으로 설정하였다. 샘플의 무게는 온도가 증가함에 따라 4단계로 변화되었다. 21-362℃ 범위에서 첫 번째 중량 감소가 관찰되었다. 해당 중량 감소는 ZrB₂의 표면에 형성된 PEI의 연소에 해당하는 것으로 여겨진다. PEI는 일반적으로 250~450℃의 온도 범위에서 제거된다. 362-793℃ 범위에서 3개 영역으로 구성된 중량 증가 경향이 관찰되었다. 이는 ZrB₂의 산화와 B₂O₃의 형성에 의한 것으로 보인다. 증가된 B₂O₃의 총 중량 분율은 약 38.822%였다. 이 결과로부터 1wt% PEI 처리된 ZrB₂ 입자에 형성된 PEI의 함량은 약 0.935%인 것으로 보인다.

[0029] 2. 수성 용매에서 PEI 처리된 ZrB₂ 입자의 분산도

[0030] PEI 처리가 수성 용매에서 분산 거동에 미치는 영향을 PSD(particle size distribution) 측정으로 분석했다. 도 5는 pH 7에서 ZrB₂와 PEI 처리된 ZrB₂의 PSD를 보여준다. ZrB₂는 1,104 및 2,993 nm에서 두 개의 피크가 있는 바이모달(bimodal) 크기 분포를 나타낸다. 반데르발스 힘에 기인한 ZrB₂ 입자의 부분적 응집에 의해 형성된 큰 응집체로 인해 바이모달 크기 분포가 나타난 것으로 보인다. PEI 처리 후에 좁은 단일 모드(monomodal) 크기 분포가 관찰되었다. 0.1, 0.5, 1, 3 wt% PEI 처리 후에 입자 평균 크기는 각각 1,370, 1,116, 976, 1,304 nm로 감소하였다. 이것은 높은 정전기적 반발력과 입체 장애(steric hindrance)의 조합에 의한 분산도의 향상에 기인한다.

[0031] ZrB₂ 및 PEI 처리 ZrB₂의 PDI(polydispersity index)는 도 6에 도시되어 있다. ZrB₂의 PDI는 0.475인 반면 0.1, 0.5, 1 및 3wt% PEI 처리 ZrB₂ 샘플의 PDI는 각각 0.276, 0.189, 0.138 및 0.183이었다. PDI는 PEI 처리 시 감소했는데, 이는 입자 간 반발력의 증가에 기인할 수 있다. 도 2의 표면전하 곡선에서 볼 수 있듯이, PEI 처리된 ZrB₂는 pH 7에서 가장 높은 양(+)의 제타전위를 나타내었다. 따라서, 높은 양의 표면전하로 인해 정전기적 반발력이 증가하였다. 분지형 PEI는 그 화학 구조로 인해 다른 고분자 분산제보다 입체적 안정화 특성이 우수하고, 중성 pH 범위에서 PEI가 높은 양전하를 띠고 ZrB₂가 음전하를 띠기 때문에 다른 고분자보다 ZrB₂의 표면에 더 단단히 흡착될 수 있다.

[0032] 0.1 ~ 1 wt%의 PEI 함량 범위에서 입자 평균 크기는 1,370에서 976nm로 감소한 반면, PDI는 0.242에서 0.162로 꾸준히 감소했다. 샘플 중 중 1 wt% PEI로 처리한 ZrB₂가 가장 좁은 분포, 가장 작은 평균 크기 및 최소 PDI를 나타냈다. 그러나, 더 높은 PEI 함량(예를 들면, 3wt%)에서 평균 크기 및 PDI는 1 wt% PEI 처리된 샘플에 비해 증가했으며, 이는 과포화 PEI에 의해 얻어지는 매우 큰 분자 사이의 가교 응집(bridging flocculation)에 기인한 것으로 여겨진다. 결과적으로, 1 wt%의 PEI로 처리된 ZrB₂는 높은 정전기적 반발력 및 입체 장애로 인한 입자 간 반발력 증가에 의해 균일한 분산성을 얻었다.

[0033] 3. PEI 처리 ZRB₂ 슬러리의 유변학적(rheological) 특성

[0034] 상기 측정 결과에 따르면, 1 wt%의 PEI로 처리된 ZrB₂는 pH 7에서 높은 분산도를 나타내었다. 따라서, ZrB₂ 슬러리의 유변학적(rheological) 특성을 1 wt%의 PEI 함량에서 측정하였다. 도 7은 점도계(viscometer)의 다양한 회전 속도에서 다양한 고체 함량(loading)을 갖는 ZrB₂ 슬러리의 점도를 보여준다. 10 및 20 vol%를 갖는 ZrB₂ 슬러리는 약 20 mPa·s의 낮은 점도를 가졌다. 점도는 회전 속도의 증가에도 일정했다. 즉, 이들 슬러리는 전단 박화(shear thinning) 거동을 나타내지 않았다. 30, 40 및 50 vol% 슬러리는 전단 박화 거동, 즉 회전 속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 현상을 나타냈다. 고체 로딩량이 낮은(low-solid-loading) 슬러리의 입자는 멀리 분리되었다. 반데르 발스 인력은 이중층(double-layer) 반발력보다 낮았다. 결과적으로, Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO) 이론에 따라 입자 사이의 반발력으로 인해 뉴턴 유체(Newtonian fluid)의 거동이 관찰되었다. 반면, 고체 로딩량이 높은(high-solid-loading) 슬러리는 입자의 수가 많아 입자 간 거리가 짧기 때문에 강한 반데르발스 힘을 나타냈다. 따라서, 비뉴턴 유체의 거동이 관찰되었다. 점도는 고체 로딩량 증가와 함께 크게 증가했다. 30, 40, 50 vol% 함량의 초기 상태의 슬러리 점도는 각각 277, 425.5, 910.2 mPa·s였다. 그러나, 75rpm를 상회하는 속도에서는 전단 박화 거동으로 인해 200 mPa·s 아래로 감소하였다. 이는 표면 처리된 ZrB₂ 슬러리를 최대 50 wt%까지 기존 처리 환경에서 사용할 수 있음을 의미한다. PEI 처리에 의해 적절한 점도를 갖는 높은 고체 로딩량의 ZrB₂ 슬러리를 구현할 수 있어 콜로이드 프로세싱에 적용할 수 있다.

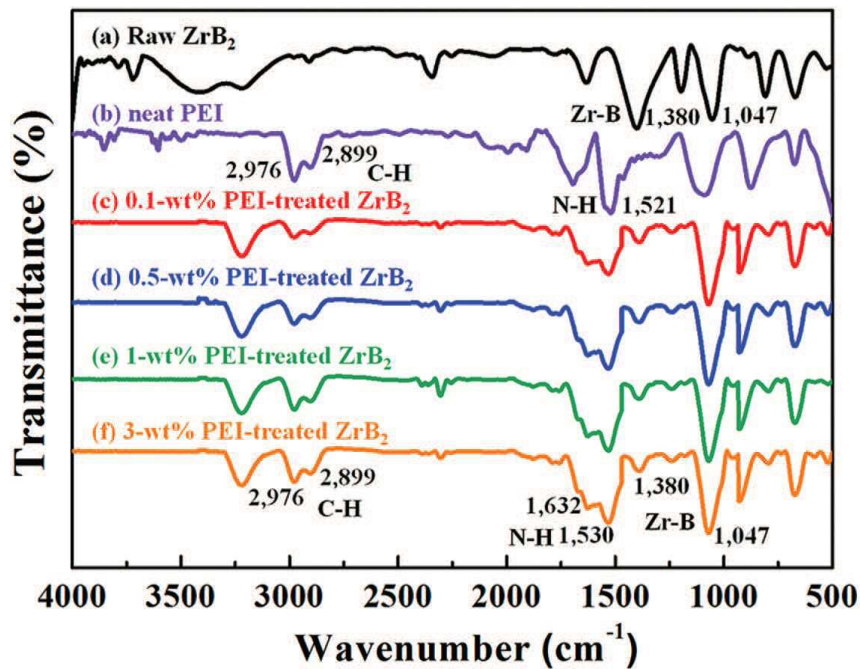
[0035] 결론적으로, PEI 처리를 통해 추가적인 pH 조절 과정 없이 중성 pH 범위에서 우수한 분산성을 갖는 ZrB₂ 슬러리를 제조하였다. PEI 처리를 통해 ZrB₂ 입자의 표면에 양전하를 갖는 아민기가 형성되었다. 표면 처리에 의한 ZrB₂ 슬러리의 분산도 향상으로 인해, 0 ~ 1 wt% 범위에서 PEI 함량이 증가함에 따라 제타 전위가 증가하고 PSD가 감소하였다. 이는 정전기적 반발력에 의한 입자 간 반발력 증가와 표면의 아민기에 의한 입체 장애에 기인한다. 그러나, 3 wt%의 PEI 함량에서는 과포화 PEI에 의해 형성된 매우 큰 분자의 가교 응집으로 인해 분산도가 상당히 감소하였다. 0 ~ 3 wt% 범위에서 최적의 분산은 PEI 함량 1 wt%에서 달성되었습니다. 이러한 결과를 바탕으로 1 wt%의 PEI로 처리된 ZrB₂ 슬러리의 다양한 고체 로딩량에서의 점도를 측정하였다. 점도계의 속도를

75rpm 이상으로 증가시키면 점도는 200 mPa·s 이하로 감소하였다. 결론적으로, ZrB₂ 입자의 분산도는 별도의 분산 공정 없이 PEI 처리에 의해 향상되었다. 그리고, 1 wt%의 PEI로 ZrB₂ 입자를 표면 처리함으로써, 50 vol%의 높은 고체 로딩량에서도 기존 공정 환경에 적용하기에 적절한 분산도와 점도를 갖는 ZrB₂ 슬러리를 제조할 수 있었다.

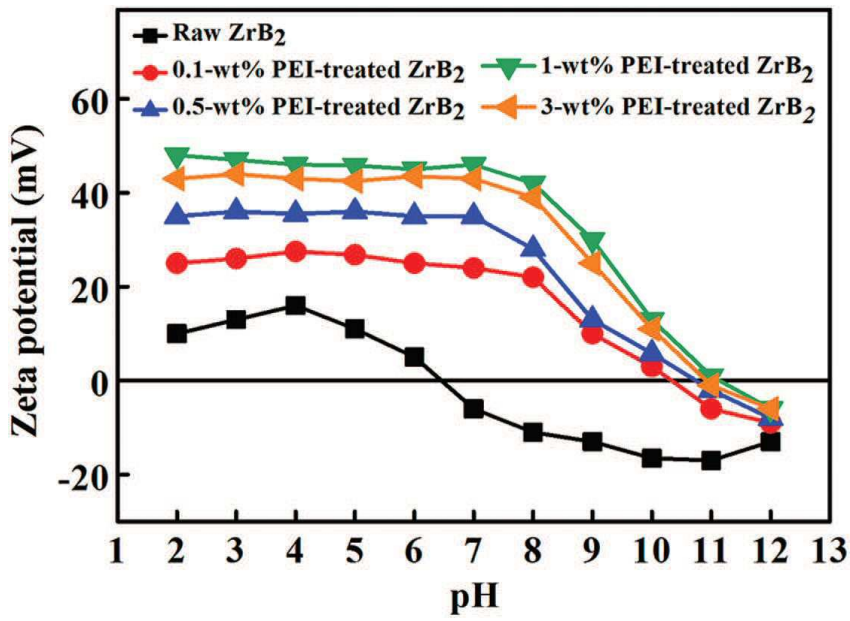
[0036] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

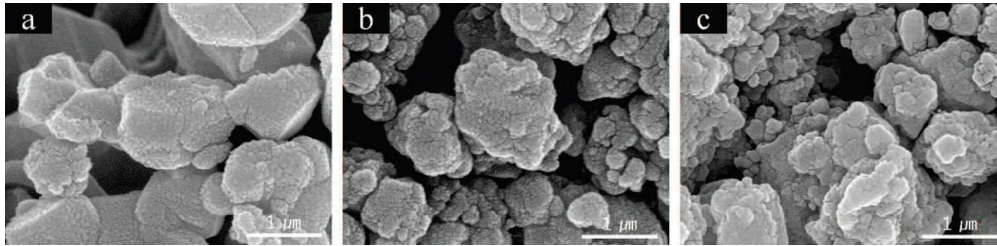
도면1



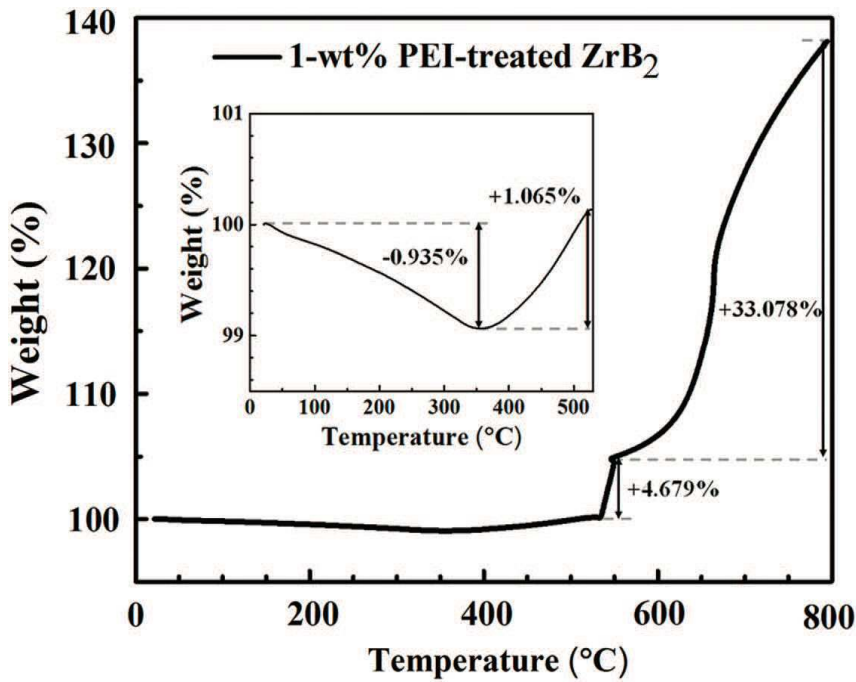
도면2



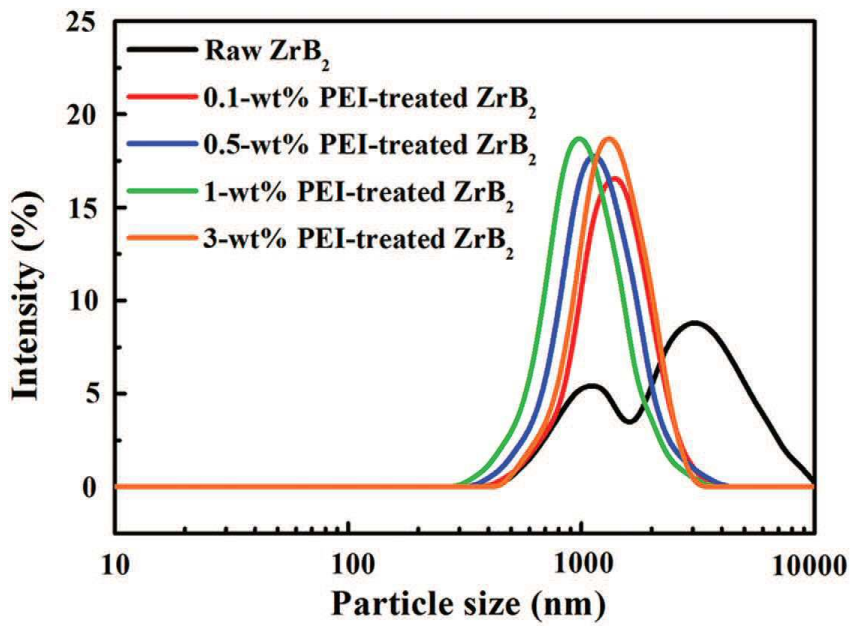
도면3



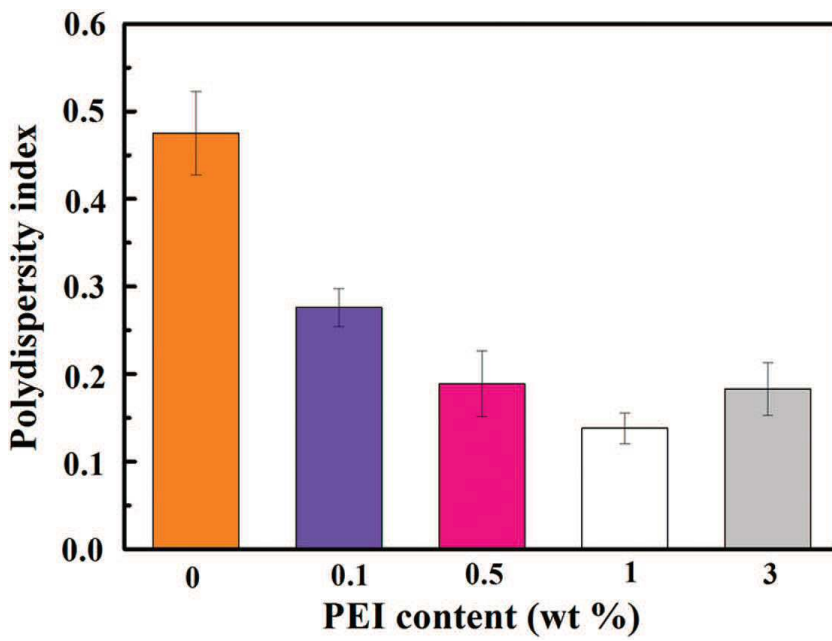
도면4



도면5



도면6



도면7

