(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0153474
(43) 공개일자 2024년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C04B 35/488* (2006.01) *C04B 35/626* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C04B 35/488* (2013.01)
*C04B 35/6264* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0049253
(22) 출원일자 2023년04월14일
심사청구일자 2023년04월14일

(71) 출원인
**한국재료연구원**
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
**차현애**
경상남도 창원시 의창구 창원천로94번길 19(대원동) 더시티세븐 자이아파트103동 2803호
**최종진**
부산광역시 해운대구 마린시티2로 38(우동, 해운대아이파크) 1동 6203호
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인이지**

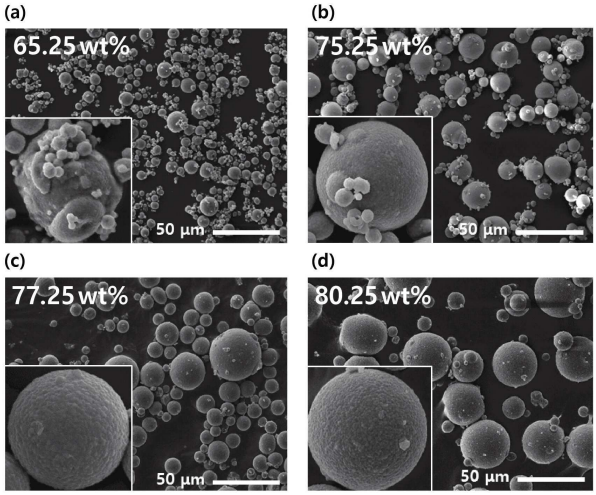
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **초소형 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물 및 이를 이용한 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법**

## (57) 요 약

본원은 초소형 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물 및 이를 이용한 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본원은 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 크기 분포, 밀도, 구형도, 및 기계적 강도 특성이 우수한 초소형 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 제조할 수 있는, 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물 및 이를 이용한 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***C04B 35/62655*** (2013.01)
***C04B 35/62695*** (2013.01)
*C04B 2235/3206* (2013.01)
*C04B 2235/3217* (2013.01)
*C04B 2235/3227* (2013.01)
*C04B 2235/3229* (2013.01)
*C04B 2235/3246* (2013.01)
*C04B 2235/77* (2013.01)
*C04B 2235/786* (2013.01)

(72) 발명자
**한병동**
경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79 (성주동, 유니온빌리지아파트) 116동 702호
**안철우**
경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79 유니온빌리지 110동 904호
**문영국**
서울특별시 동대문구 무학로44길 9 (제기동)
**김정환**
경상남도 김해시 금관대로599번길 11(무계동, 대동아파트) 1001동 501호

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(2단계)(1/2) |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | (주)쎄노텍 |
| 연구기간 | 2022.01.01 ~ 2022.12.31 |

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

이트리아 안정화 지르코니아 분말;

분산제;

소결 조제; 및

용매;를 포함하고,

고형분 함량이 75 내지 80 중량부이고,

상기 분산제의 함량이 0.5 초과 2 중량부 이하인,

이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 pH는 8.0 내지 14인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분산제는 폴리카르복실산 암모늄염(polycarboxylic acid ammonium salt)계, 폴리아크릴산 암모늄염(polyacrylic acid ammonium salt)계, 폴리카르복실산 나트륨염(polycarboxylic acid sodium salt)계, 및 시트르산 암모늄(ammonium citrate)계 중 1종 이상인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이트리아 안정화 지르코니아 분말에 첨가된 이트리아의 양은 2 내지 8 mol%인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 소결 조제는 알루미나($Al_2O_3$), 실리카($SiO_2$), 란타나($La_2O_3$), 세리아($CeO_2$), 및 산화마그네슘(MgO) 분말 중 1종 이상인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무 건조 및 소결하여 제조된 과립의 평균 직경은 10 내지 30㎛인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무건조 및 소결하여 제조된 과립의 직경이 20㎛ 이하인 과립이 전체 과립의 80% 이상인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무건조 및 소결하여 제조된 과립의 구형도는 97% 이상인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조용 슬러리 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무건조 및 소결하여 제조된 과립의 밀도는 5.85 내지 6.04 $g/cm^3$ 인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물.

**청구항 10**

i) 이트리아 안정화 지르코니아 분말; 분산제; 소결 조제; 및 용매;를 포함하고, 고형분 함량이 75 내지 80 중량부이고 분산제 함량이 0.5 초과 2 중량부 이하인 이트리아 안정화 지르코니아 슬러리 조성물을 제조하는 단계;

ii) 상기 슬러리 조성물을 탈응집(deagglomeration)하는 단계;

iii) 상기 탈응집된 슬러리 조성물을 분무 건조(spray-drying)하여 구형 분말을 제조하는 단계; 및

iv) 상기 분무 건조로 형성된 구형 분말을 소결하여 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 형성하는 단계;를 포함하는, 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 단계 i) 및 상기 단계 ii) 사이에 상기 슬러리 조성물의 pH를 8 내지 14로 조절하는 단계;를 더 포함하는, 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

상기 단계 ii)에서 슬러리의 탈응집 시간은 20 내지 70 시간인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법.

**청구항 13**

제10항에 있어서,

상기 단계 iii)의 분무 압력은 100 내지 300 kPa인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법.

**청구항 14**

제10항에 있어서,

상기 단계 iii)의 분무 건조 온도는 70 내지 110℃인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본원은 초소형 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물 및 이를 이용한 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본원은 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 크기 분포, 밀도, 구형도, 및 기계적 강도 특성이 우수한 초소형 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 제조할 수 있는, 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물 및 이를 이용한 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0003] 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized Zirconia, YSZ로 혼용하여 사용됨)는 열전도율이 낮아 차열 코팅의 표준 소재로 널리 사용되고 있으며, 기계적 강도가 우수하여 치과용 수복물로 사용된다. 나아가, 이트리아 안정화 지르코니아는 균일한 크기 및 구형도의 고밀도가 요구되는 연마 및 밀링 매체와 같은 용도에 사용된다.

[0004] 최근 전기/전자, 에너지 및 환경 등 다양한 첨단 산업 분야에서는 핵심 원료 분말의 나노화 및 부품 집적화를 위해, 연마 및 밀링용으로 사용되는 기존의 세라믹 비드보다 크기가 작은 초소형(30㎛ 미만) 비드에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 특히, 다층 세라믹 커패시터(MLCC) 및 이차전지 등의 고성능화를 위해서는 원료 분말의 고순도화와 나노 미세화가 필요하다. 이에 따라, 연마 및 밀링용 세라믹 비드에 대해 요구되는 비드의 크기는 더욱 작아지고, 강한 충격을 견디기 위해 이전보다 더 높은 경도가 요구되고 있다.

[0005] 그러나, 기존의 세라믹 비드 제조 공정으로 초소형 세라믹 비드를 제조하는 데에는 기술적 한계가 있다. 단순히 비드의 크기를 작게 하는 것 외에도 세라믹 비드 자체에 고경도 및 고밀도 특성을 부여하여 분쇄 대상 물질에 고순도 및 소형화를 부여할 수 있어야 하며, 정밀한 크기 제어와 높은 구형도 달성도 중요하다.

[0006] 한편, 세라믹 비드의 제조에 있어서 과립화(Granulation)는 서브마이크론(submicron) 및 나노 세라믹 분말이 산업용 가공에 적합하도록 유동성을 향상시키는 데 필수적인 단계이다. 또한, 재료를 구형으로 형성하는 데 효과적이다. 분무 건조(spray-drying)는 공급 슬러리를 건조를 위해 가열된 가스의 흐름에 빠르게 분사하여 수성 현탁액, 즉 슬러리를 건조하고 자유롭게 유동하는 구형 분말로 변화시켜 세라믹 과립을 제조하는 방법이다. 분무 건조로 세라믹 과립을 제조할 경우, 슬러리 특성(농도, 점도, 안정성, 초기 입자의 특성 등)과 공정 파라미터(분무 가스의 원자화 압력, 온도, 공급 속도, 노즐 직경 등)가 세라믹 과립 형상 및 크기 분포에 영향을 줄 수 있다.

[0007] 따라서, 초소형의 높은 구형도를 갖는 세라믹 과립을 제조하기 위해서는, 슬러리의 조건에 대한 연구가 필요하다. 또한, 기계적 특성이 우수한 구형 YSZ의 크기를 높은 기계적 강도와 밀도를 가지면서 작은 크기로 제어하는 것이 중요하며, 입도가 넓은 세라믹 비드를 분류하여 공급하는 방법은 가격 향상에 영향을 미치므로 단일 크기로 요구되는 특성을 만족하는 세라믹 과립의 가공 방법 개발이 필요한 실정이다.

[0009] 본 발명의 배경기술로 대한민국 공개특허공보 제10-2004-0023039호에 분무건조용 세라믹 분말 슬러리 및 그 제조방법이 기재되어 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 크기 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성이 우수한 30㎛ 이하의 초소형 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 제조할 수 있는, 초소형 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 크기 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성이 우수한 30㎛ 이하의 초소형 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 효율적으로 제조할 수 있는 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 상세한 설명의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0015] 일 측면에 따르면, 이트리아 안정화 지르코니아 분말; 분산제; 소결 조제; 및 용매; 를 포함하고, 고형분 함량이 75 내지 80 중량부이고, 상기 분산제의 함량이 0.5 초과 2 중량부 이하인, 이트리아 안정화 지르코니아 과립

제조용 슬러리 조성물이 제공된다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 pH는 8.0 내지 14일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 분산제는 폴리카르복실산 암모늄염(polycarboxylic acid ammonium salt)계, 폴리아크릴산 암모늄염(polyacrylic acid ammonium salt)계, 폴리카르복실산 나트륨염(polycarboxylic acid sodium salt)계, 및 시트르산 암모늄(ammonium citrate)계 중 1종 이상일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 이트리아 안정화 지르코니아 분말에 첨가된 이트리아의 양은 2 내지 8 mol%일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 소결 조제는 알루미나($Al_2O_3$), 실리카($SiO_2$), 란타나($La_2O_3$), 세리아($CeO_2$), 및 산화마그네슘(MgO) 분말 중 1종 이상일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무 건조 및 소결하여 제조된 과립의 평균 입경은 10 내지 30㎛일 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무 건조 및 소결하여 제조된 과립의 직경이 20㎛ 이하인 과립이 전체 과립의 80% 이상일 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무건조 및 소결하여 제조된 과립의 구형도는 97% 이상일 수 있다.

[0023] 일 실시예에 따르면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무건조 및 소결하여 제조된 과립의 밀도는 5.85 내지 6.04 $g/cm^3$ 일 수 있다.

[0025] 다른 측면에 따르면, i) 이트리아 안정화 지르코니아 분말; 분산제; 소결 조제; 및 용매;를 포함하고, 고형분 함량이 75 내지 80 중량부이고 분산제 함량이 0.5 초과 2 중량부 이하인 이트리아 안정화 지르코니아 슬러리 조성물을 제조하는 단계; ii) 상기 슬러리 조성물을 탈응집(deagglomeration)하는 단계; iii) 상기 탈응집된 슬러리 조성물을 분무 건조(spray-drying)하여 구형 분말을 제조하는 단계; 및 iv) 상기 분무 건조로 형성된 구형 분말을 소결하여 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 형성하는 단계;를 포함하는, 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법이 제공된다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 i) 및 상기 단계 ii) 사이에 상기 슬러리 조성물의 pH를 8 내지 14로 조절하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0027] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 ii)에서 슬러리의 탈응집 시간은 20 내지 70 시간일 수 있다.

[0028] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 iii)의 분무 압력은 100 내지 300 kPa일 수 있다.

[0029] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 iii)의 분무 건조 온도는 70 내지 110℃일 수 있다.

## *발명의 효과*

[0031] 일 실시예에 의하면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물은 슬러리의 고형분 함량, 분산제 함량, 또는 pH 가 조절되어, 크기 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성이 우수한 30㎛ 이하 크기의 초소형 과립을 제조할 수 있다.

[0032] 일 실시예에 의하면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물은 탈응집 시간이 조절되어, 크기 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성이 우수한 10 내지 20㎛ 크기의 초소형 과립의 제조에 효과적일 수 있다.

[0033] 일 실시예에 의하면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법은 슬러리의 제조 조건 또는 분무 건조 조건을 조절하여 30㎛ 이하 크기의 초소형 과립을 효율적으로 제조할 수 있다.

[0034] 일 실시예에 의하면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법은 슬러리의 고형분 함량, 분산제 함

량, 또는 pH 를 조절하여, 10 내지 20㎛의 과립의 크기 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성을 향상시킬 수 있다.

[0035] 일 실시예에 의하면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법은 탈응집 시간을 조절하여, 10 내지 20㎛의 과립의 크기 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성을 향상시킬 수 있다.

[0036] 일 실시예에 의하면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법은 분무 건조 시 분무 압력을 조절하여, 10 내지 20㎛의 과립의 크기 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성을 향상시킬 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0038] 도 1의 (a) 내지 (d)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 고형분 함량이 각각 65.25 중량%, 75.25 중량%, 77.25 중량% 및 80.25 중량%인 경우의 SEM 이미지이다.

도 2의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 고형분 함량에 따른 과립의 입경 변화 및 스팬 값(span value)을 나타내는 그래프이다.

도 2의 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 고형분 함량에 따른 점도 및 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 3의 (a) 내지 (c)는 슬러리 조성물의 고형분 함량에 따른 분무, 증발, 건조 및 소결되어 형성되는 과립의 형태를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 4의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 볼밀 시간에 따른 점도 및 소결된 과립의 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 4의 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 볼밀 시간에 따른 과립의 입경 분포를 나타내는 그래프이다.

도 4의 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 볼밀 시간에 따른 과립의 입경 및 스팬 값을 나타내는 그래프이다.

도 5의 (a) 내지 (e)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 볼밀 시간이 각각 1h, 4h, 24h, 40h 및 64h인 경우의 SEM 이미지이다.

도 6의 (a) 내지 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 분무 건조 시 분무 압력이 각각 100 kPa, 200 kPa 및 250 kPa인 경우의 SEM 이미지이다.

도 6의 (d)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 분무 건조 시 분무 압력에 따른 과립의 입경 및 스팬 값을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 분산제 함량에 따른 제타 포텐셜(zeta potential) 값 및 점도를 나타내는 그래프이다.

도 8의 (a) 및 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 분산제 함량이 각각 1 중량% 및 2 중량%인 경우의 SEM 이미지이다.

도 8의 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 분산제 함량에 따른 과립의 입경 분포를 나타내는 그래프이다.

도 8의 (d)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 분산제 함량에 따른 분획 수율을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 pH에 따른 제타 포텐셜 값을 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 pH에 따른 터비스캔(Turbiscan) 프로파일을 나타내는 그래프이다.

도 11의 (a) 및 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 10㎛ 급 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 SEM 이

미지이다.

도 11의 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 10 내지 20㎛ 시빙 전후의 입경 분포를 나타내는 그래프이다.

도 11의 (d)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 직경에 따른 시빙 후의 분획 수율을 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 분산제 함량 및 pH 조건에 따른 직경 및 스팬 값을 나타내는 그래프이다.

도 13의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 기계적 특성 평가를 위한 3D surface roughness analysis 이미지이다.

도 13의 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 기계적 특성 평가 시 경도 및 탄성률을 나타내는 그래프이다.

도 13의 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 및 에폭시의 기계적 특성 평가 시 load-displacement 곡선을 나타내는 그래프이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0039] 본 개시의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0040] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 개시의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0041] 본 명세서에서, 층, 부분, 또는 기판과 같은 구성요소가 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 이는 직접적으로 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것일 수 있고, 또한 양 구성요소 사이에 하나 이상의 다른 구성요소를 개재하여 있을 수 있다. 대조적으로, 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 위에", "직접적으로 연결되어", 또는 "직접적으로 결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 양 구성요소 사이에는 다른 구성요소가 개재되어 있을 수 없다.

[0042] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 개시를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0043] 본 명세서에서, '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.

[0044] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0045] 본 개시는 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 개시를 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 개시의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0046] 이하, 본 개시의 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0048] 일 측면에 따르면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물은 이트리아 안정화 지르코니

아 분말; 분산제; 소결 조제; 및 용매; 를 포함하고, 고형분 함량이 75 내지 80 중량부이고, 상기 분산제의 함량이 0.5 초과 2 중량부 이하이다.

[0049] 상기 이트리아 안정화 지르코니아 (Yttria-stabilized Zirconia, YSZ)는 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 주요 원료로, 기계적 강도가 우수하여 균일한 크기 및 구형도의 고밀도가 요구되는 연마 및 밀링 매체와 같은 용도에 사용된다.

[0050] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 이트리아 안정화 지르코니아 분말에 첨가된 이트리아의 양은 2 내지 8 mol%인 것이 과립의 크기 분포, 밀도, 구형도, 및 기계적 강도 특성이 우수한 초소형 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조에 적합할 수 있고, 3 내지 8 mol%인 것이 더 적합할 수 있고, 3 내지 5 mol%인 것이 더 적합할 수 있다.

[0051] 상기 분산제는 슬러리 조성물 중의 세라믹 분말의 분산성을 높이는 역할을 한다.

[0052] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 분산제는 폴리카르복실산 암모늄염(polycarboxylic acid ammonium salt)계, 폴리아크릴산 암모늄염(polyacrylic acid ammonium salt)계, 폴리카르복실산 나트륨염(polycarboxylic acid sodium salt)계, 및 시트르산 암모늄(ammonium citrate)계 중 1종 이상일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 분산제는 폴리카르복실산 암모늄염인 것이 본원의 슬러리 조성물로 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 초소형의 크기로 제조하고, 좁은 입도 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성 향상에 더 적합할 수 있다.

[0053] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 분산제의 함량은 0.5 초과 2 이하 중량부일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 분산제의 함량은 0.5 초과 1.5 이하 중량부인 것이 본원의 슬러리 조성물로 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 초소형의 크기로 제조하고, 좁은 입도 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성의 향상에 적합할 수 있고, 0.5 초과 1 이하 중량부인 것이 더 적합할 수 있다. 상기 분산제의 함량이 0.5 중량부 이하이면 분산제의 첨가 효과가 미미할 수 있고, 2 중량부 초과이면 슬러리 조성물의 점도가 높아지고 슬러리의 안정성이 낮아져 과립의 초소형화 및 좁은 범위로의 입도 분포 조절에 적합하지 않을 수 있다.

[0055] 상기 소결 조제는 세라믹 분체의 미세조직 또는 밀도 등의 물성을 향상시키거나, 소결공정 조건의 변화를 목적으로 첨가된다.

[0056] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 소결 조제는 알루미나($Al_2O_3$), 실리카($SiO_2$), 란타나($La_2O_3$), 세리아($CeO_2$), 및 산화마그네슘(MgO) 분말 중 1종 이상일 수 있고, 알루미나($Al_2O_3$)인 것이 더 적합할 수 있고, 고순도의 $\alpha$-알루미나인 것이 더욱더 적합할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 슬러리 조성물에 첨가되는 소결 조제는 알루미나($Al_2O_3$)인 것이 본원의 슬러리 조성물로 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 초소형의 크기로 제조하고, 좁은 입도 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성 향상에 적합할 수 있다.

[0058] 본원의 슬러리 조성물 중 고형분은, 이트리아 안정화 지르코니아 분말과 소결 조제 분말을 포함하는 것을 의미한다. 상기 슬러리 조성물 중 고형분 함량은 75 내지 80 중량부인 것이 적합할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 고형분 함량은 75 중량부 미만일 경우 슬러리의 점도 및 밀도가 감소하여 입자끼리 부착하여 생산 효율이 낮아지고 밀도, 구형도, 및 기계적 강도 특성이 저하될 수 있고, 80 중량부 초과일 경우 슬러리의 점도 및 밀도가 증가하여 분무 건조 시 형성된 구형 분말의 크기가 현저하게 커지게 된다.

[0060] 본원의 용매는 다양한 슬러리 조성물의 제조에 사용되는 공지의 용매를 사용할 수 있고, 물이 적합할 수 있다.

[0061]

[0062] 상술한 바와 같이 본원의 구성의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 이용하면, 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 입경 분포, 밀도, 구형도, 및 기계적 강도 특성이 우수한 초소형 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 제공할 수 있다.

[0064] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 pH는 8.0 내지 14

인 것이 적합할 수 있고, 8.0 내지 12인 것이 더 적합할 수 있고, 8.5 내지 11인 것이 더욱더 적합할 수 있고, 8.5 내지 10.5인 것이 더욱 더 적합할 수 있다. 상기 슬러리 조성물의 pH는 8.0 미만일 경우, 본원의 슬러리의 분산 안정성이 충분히 확보되지 못하여 균일한 크기의 30㎛ 이하의 초소형의 과립을 높은 수율로 제조하는 데에 적합하지 않을 수 있다.

[0066] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무 건조 및 소결하여 제조된 과립의 평균 직경은 10 내지 30㎛일 수 있고, 10 내지 20㎛일 수 있다. 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무 건조 및 소결하여 제조된 과립은 평균 직경이 10 내지 30㎛ 급의 초소형 크기로 제조되어, 고강도 초소형의 세라믹 비드 또는 세라믹 볼의 제조에 적합할 수 있다.

[0068] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무 건조 및 소결하여 제조된 과립의 직경이 20㎛ 이하인 과립이 전체 과립의 80% 이상일 수 있다. 즉, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 이용하여 제조된 과립은 크기 분포가 균일한, 즉 입도 분포가 좁은 초소형 과립으로 수율이 80% 이상일 수 있다.

[0070] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무 건조 및 소결하여 제조된 과립의 구형도는 97% 이상일 수 있고, 98% 이상일 수 있고, 99% 이상일 수 있다. 따라서 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 이용하여 높은 구형도의 고강도 초소형 세라믹 과립을 제공할 수 있다.

[0072] 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 분무 건조 및 소결하여 제조된 과립의 밀도는 5.85 내지 6.04 $g/cm^3$ 일 수 있고, 5.9 내지 6.04 $g/cm^3$일 수 있다. 따라서 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물을 이용하여 높은 구형도의 고강도 초소형 세라믹 과립을 제공할 수 있다.

[0074] 다른 측면에 따르면, 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법은 i) 이트리아 안정화 지르코니아 분말; 분산제; 소결 조제; 및 용매;를 포함하고, 고형분 함량이 75 내지 80 중량부이고 분산제 함량이 0.5 초과 2 중량부 이하인 이트리아 안정화 지르코니아 슬러리 조성물을 제조하는 단계; ii) 상기 슬러리 조성물을 탈응집(deagglomeration)하는 단계; iii) 상기 슬러리 조성물을 분무 건조(spray-drying)하여 구형 분말을 제조하는 단계; 및 iv) 상기 분무 건조로 형성된 구형 분말을 소결하여 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0076] 단계 i)은 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 제조하기 위한 슬러리 조성물을 제조하는 단계이다.

[0077] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 이트리아 안정화 지르코니아 분말에 첨가된 이트리아의 양은 2 내지 8 mol%인 것이 과립의 크기 분포, 밀도, 구형도, 및 기계적 강도 특성이 우수한 초소형 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조에 적합할 수 있고, 3 내지 8 mol%인 것이 더 적합할 수 있고, 3 내지 5 mol%인 것이 더 적합할 수 있다.

[0078] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 분산제는 폴리카르복실산 암모늄염(polycarboxylic acid ammonium salt)계, 폴리아크릴산 암모늄염(polyacrylic acid ammonium salt)계, 폴리카르복실산 나트륨염(polycarboxylic acid sodium salt)계, 및 시트르산 암모늄(ammonium citrate)계 중 1종 이상일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 분산제는 폴리카르복실산 암모늄염인 것이 본원의 슬러리 조성물로 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 초소형의 크기로 제조할 수 있고, 균일한 입도 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성에 더 적합할 수 있다.

[0079] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 분산제의 함량은 0.5 초과 2 이하 중량부일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 분산제의 함량은 0.5 초과 1.5 이하 중량부인 것이 본원의 슬러리 조성물로 제조된 이트리아 안정화

지르코니아 과립의 초소형화, 좁은 입도 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성 향상에 적합할 수 있고, 0.5 초과 1 이하 중량부인 것이 더 적합할 수 있다. 상기 분산제의 함량이 0.5 중량부 이하이면 분산제의 첨가 효과가 미미할 수 있고, 2 중량부 초과이면 슬러리 조성물의 점도가 높아지고 슬러리의 안정성이 낮아져 과립의 초소형화 및 좁은 범위로의 입도 분포 조절에 적합하지 않을 수 있다.

[0081] 상술한 바와 같이, 본원의 슬러리 조성물의 고형분은, 이트리아 안정화 지르코니아 분말과 소결 조제 분말을 포함한다. 상기 슬러리 조성물의 고형분 함량은 75 내지 80 중량부로 조정하는 것이 적합할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 고형분 함량은 75 중량부 미만일 경우 슬러리의 점도 및 밀도가 감소하여 입자끼리 부착하여 생산 효율이 낮아지고 밀도, 구형도, 및 기계적 강도 특성이 저하될 수 있고, 80 중량부 초과일 경우 슬러리의 점도 및 밀도가 증가하여 분무 건조 시 형성된 구형 분말의 크기가 현저하게 커지게 된다.

[0083] 본원의 슬러리 조성물 제조에 사용되는 용매는 다양한 슬러리 조성물 제조에 사용되는 공지의 용매일 수 있으며, 물을 사용하는 것이 적합할 수 있다.

[0085] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 단계 i) 및 상기 단계 ii) 사이에 상기 슬러리 조성물의 pH를 8 내지 14로 조절하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0086] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 슬러리 조성물의 pH를 8 내지 14로 조절하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 단계 i) 및 상기 단계 ii) 사이에 상기 슬러리 조성물의 pH를 조절할 수도 있고, 단계 ii) 슬러리 조성물을 탈응집(deagglomeration)하는 단계와 동시에 진행할 수도 있다.

[0088] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 pH는 8.0 내지 14로 조정하는 것이 적합할 수 있고, 8.0 내지 12로 조정하는 것이 더 적합할 수 있고, 8.5 내지 11인 것이 더욱 더 적합할 수 있고, 8.5 내지 10.5인 것이 더욱 더 적합할 수 있다. 상기 슬러리 조성물의 pH는 8.0 미만으로 조정하면, 본원의 슬러리의 분산 안정성이 충분히 확보되지 못하여 균일한 크기의 30㎛ 이하의 초소형 과립을 높은 수율로 제조하는 데에 적합하지 않을 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 슬러리 조성물은 pH를 조절하기 위해 다양한 염기성 물질을 추가할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 실시예에서는 염산 희석용액 또는 수산화나트륨 용액을 첨가하였다.

[0090] 단계 ii)은 슬러리 조성물을 슬러리 조성물이 응집되지 않게 탈응집(deagglomeration)하는 단계이다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 탈응집하는 단계는 볼밀링(Ball-Milling, BM), 비즈밀 (Bead mill), 고에너지 볼 밀 (High energy ball mill), 유성 밀 (Planetary mill), 교반 볼밀(Stirred ball mill), 및 진동 밀(Vibration mill) 등의 공지의 다양한 밀링 공정을 이용할 수 있으나, 볼밀링하여 슬러리 조성물을 응집되지 않게 분산시키는 것이 더 적합할 수 있다.

[0091] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 단계 ii)에서 슬러리의 탈응집 시간은 20 내지 70 시간인 것이 슬러리 조성물의 점도 및 분산성 향상에 적합할 수 있고, 24 내지 70 시간인 것이 더 적합할 수 있고, 24 내지 65 시간인 것이 더욱더 적합할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 탈응집 시간이 20 시간 미만일 경우, 슬러리의 분산성이 저하되고 점도가 높아져 분무 건조 조건 및 형성된 과립의 높은 밀도 형성에 적합하지 않을 수 있고, 70 시간 초과일 경우 분산성 향상 및 슬러리의 점도 저하 효과의 증가가 미미할 수 있다.

[0093] 단계 iii)은 상기 탈응집 단계를 거친 슬러리 조성물을 분무 건조(spray-drying)하는 단계이다. 분무 건조(spray-drying)는 공급 슬러리를 건조를 위해 가열된 가스의 흐름에 빠르게 분사하여 수성 현탁액인 슬러리를 건조하고 자유롭게 유동하는 구형의 분말로 변화시켜 세라믹 과립 분말을 제조하는 방법이다.

[0094] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 단계 iii)의 분무 압력은 100 내지 300 kPa인 것이 본원의 슬러리 조성물로 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 30㎛ 이하의 초소형화, 좁은 입도 분포, 밀도, 구형도 및 기계적 강

도 특성을 향상시키는 데에 적합할 수 있고, 200 내지 250 kPa인 것이 더 적합할 수 있다.

[0096] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 단계 iii)의 분무 건조 온도는 70 내지 110℃인 것이 구형 분말 제조에 적합할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 분무 건조 온도는, 분무 건조기의 입구 온도가 출구 온도보다 높게 유지되는 것이 구형 분말 과립 형성에 적합할 수 있다. 본원의 일 실시예에서는 입구 스트림 온도는 110℃로, 출구 스트림 온도는 70 내지 80℃로 유지되었다.

[0098] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 단계 iii)의 분무 건조하는 단계 이후, 시빙(seving)하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 얻어진 구형 분말 과립을 체질하여 수득하면 좁은 입도 분포, 우수한 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성의 세라믹 과립을 제조할 수 있다.

[0100] 단계 iv)는 상기 분무 건조로 형성된 구형 분말을 소결하여 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 형성하는 단계이다. 상기 소결은 통상의 공지된 소결 조건으로 실시될 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 구형 분말 과립을 1200 내지 1500℃ 에서 70 내지 100분 동안 1 내지 3 ℃/min의 승온 속도로 소결하는 것이 적합할 수 있다.

[0102] 또 다른 측면에 따르면, 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조방법으로 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립이 제공된다. 본원의 제조방법에 의해 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립은, 평균 입경이 30 ㎛ 이하이고, 나아가 10 내지 20㎛의 크기로 제조되어, 좁은 입도 분포를 가지면서 밀도, 구형도 및 기계적 강도 특성이 우수하여, 초소형의 세라믹 비드의 시드 용도로 사용되기에 적합할 수 있다. 상기 세라믹 비드는 나노그라인딩 또는 마이크로 분쇄 등 다양한 원료의 볼밀, 분쇄 공정에 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0104] **실시예**

[0105] **1. 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 제조**

[0106] 고형분 함량(65.25~80.25 중량%), 분산제 양(0.5~2 중량%), pH(5.5~10.5), 볼밀 처리 시간(1~64 h)의 조건으로 슬러리 조성물을 제조하였다. YSZ(65~80 중량%), $Al_2O_3$(0.25 중량%), 분산제(0.5~2 중량%) 및 증류수(17.75~32.75 중량%)가 3 mol% 인 슬러리를 폴리에틸렌 보틀에서 2 mm 볼로 볼밀링하여 pH 조절 조건으로 혼합하였다.

[0107] 분말 원료로 3 mol% 이트리아를 포함하는 지르코니아 분말 (평균입도: 4.68 μm, Cenotec, Korea 공급) 및 고순도 α-알루미나 분말(AKP-30, Sumitomo, Japan)을 사용하였다. 고순도 α-알루미나 분말은 소결 보조제 역할을 하는 것으로, 정상적인 입자 성장을 방지하는 용해도 한계 내에서 첨가되었다. 분산제로 암모늄 폴리카르복실레이트 분산제(San Nopco, SN-DISPERSANT 5468)를 사용하였으며, pH는 염산(HCl, 1N, Samchun Chemicals, Korea) 희석용액 또는 수산화나트륨 용액(NaOH, 1N, Samchun Chemicals, Korea)을 이용하여 조절하였다.

[0109] **2. 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조**

[0110] 상기 제조된 슬러리 조성물을 분무 건조 및 소결 과정을 거쳐 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 제상기 제조된 슬러리 조성물을 분무 건조 및 소결 과정을 거쳐 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 제조하였다.

[0111] 분무 건조는 two-fluid nozzle 분무 건조기(SD 1010, EYELA, Japan)에서 수행되었다. 입구 및 출구 스트림 온도는 각각 110 ℃ 및 70-80 ℃로 유지되었다.

[0112] 또한, 공급 속도와 건조 기류는 각각 600 mL/h 및 0.64 $m^3$/min으로 고정되었으며, 과립의 크기 감소 효과를 조사하기 위해 분무 압력(100-250 kPa, $N_2$ 가스 압력) 조건을 변경하였다.

[0113] 건조 온도는 건조 동역학을 적절하게 제어하는 분무 건조 공정의 입구 온도를 조정하여 제어했다. 고밀도 세라믹 과립의 형성을 위해 물 용매의 증발 속도를 질량 이동 시 확산 속도보다 느리게 최적화되어 액체 방울의 등방성 수축에 의해 고밀도 과립을 생성하였다.

[0114] 분무 및 건조된 분말을 10, 20, 25, 32, 45 및 75㎛의 메쉬 크기로 체질하여 분획 수율 효율을 결정하였다. 체질된 분말을 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 1400℃ 에서 80분 동안 2℃/min의 승온 속도로 소결하였다.

[0116] **실험예**

[0117] 평균 직경이 10 내지 20㎛인 초소형의 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조를 위한 최적의 슬러리 조건 및 분무 공정 조건을 도출하기 위해, 고형분 함량, 탈응집 시간, 분무 압력, 분산제 함량 및 pH에 따른 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 물성을 평가하였다.

[0118] 표 1은 고형분 함량, 탈응집(볼밀) 시간, 분무 압력, 분산제 함량 및 pH에 따른 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 $D_{50}$ 평균 입경 및 수율 측정 결과를 나타내는 표이다.

*표 1*

[0119]

| | Conditions | | | | | $D_{50}$ (yield efficiency) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Solid Contents (wt%) | Deagglomeration Time (h) | Atomizing (kPa) | Dispersant Amount (wt%) | pH | |
| 비교예 1 | 65.25 | 16 | 250 | 2 | No | 8.25 |
| 실시예 1 | 75.25 | 16 | 250 | 2 | No | 9.99 |
| 실시예 2 | 77.25 | 16 | 250 | 2 | No | 13.03 |
| 실시예 3 | 80.25 | 16 | 250 | 2 | No | 31.38 |
| 비교예 2 | 77.25 | 1 | 250 | 2 | No | 15.83 |
| 비교예 3 | 77.25 | 4 | 250 | 2 | No | 13.22 |
| 실시예 4 | 77.25 | 24 | 250 | 2 | No | 11.64 |
| 실시예 5 | 77.25 | 40 | 250 | 2 | No | 11.86 |
| 실시예 6 | 77.25 | 64 | 250 | 2 | No | 10.28 |
| 실시예 7 | 77.25 | 64 | 200 | 2 | No | 14.93 |
| 실시예 8 | 77.25 | 64 | 100 | 2 | No | 18.89 |
| 실시예 9 | 77.25 | 64 | 250 | 1 | No | 10.25 (57.10 %) |
| 실시예 10 | 77.25 | 64 | 250 | 1 | 10.5 | 10.20 (80.01 %) |

[0121] **1. 고형분 함량에 따른 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 물성 평가**

[0122] 고형분 함량 65.25, 75.25, 77.25, 80.25 중량%의 슬러리 조성물을 분무 건조하여 제조된 YSZ 과립의 크기, 밀도를 평가하였다.

[0123] 도 1의 (a) 내지 (d)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 고형분 함량이 각각 65.25 중량%, 75.25 중량%, 77.25 중량% 및 80.25 중량%인 경우의 SEM 이미지이다.

[0124] 도 2의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 고형분 함량에 따른 과립의 입경 변화 및 스팬 값(span value)을 나타내는 그래프이다.

[0125] 도 2의 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 고형분 함량에 따른 점도 및 밀도를 나타내는 그래프이다.

[0126] 도 3의 (a) 내지 (c)는 슬러리 조성물의 고형분 함량에 따른 분무, 증발, 건조 및 소결되어 형성되는 과립의 형태를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

[0128] 고형분 함량에 따라 상당히 달라지는 슬러리의 농도는 건조된 과립의 크기를 결정하는 중요한 파라미터이다. 체적 기반의 과립의 입경 분포의 범위는 하기와 같이 정의되며, 더 높은 값은 더 넓은 입자 크기 분포를 나타낸다.

[0129] $$SpanValue = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

[0130] 도 2의 (a)를 참조하면, 고형분 함량이 65.25 중량%에서 80.25 중량%로 증가함에 따라 $D_{10}$, $D_{50}$, $D_{90}$은 각각 3.91, 8.25, 12.43㎛에서 14.97, 29.51, 57.84㎛로 증가하는 경향을 보였다. $D_{50}$ 및 $D_{90}$에 비해 상대적으로 $D_{10}$의 증가량이 적기 때문에 77 중량%까지 고형분이 증가함에 따라 스팬 값이 증가하였다. 특히 77.25 중량%에서 80.25 중량%로 변화하는 시점에서 $D_{10}$, $D_{50}$, $D_{90}$이 전반적으로 크게 증가하며 스팬 값은 일정하게 유지되었다.

[0131] 결론적으로, 고형분 함량이 과립의 크기 및 분포에 상당한 영향을 미치며, 10㎛ 급의 고형분 함량은 80 중량%를 넘지 않는 것이 적합함을 확인하였다.

[0133] 도 2의 (b)를 참조하면, 슬러리의 고형분이 증가할수록 슬러리의 점도는 증가함을 확인할 수 있다. 또한, 고형분이 65.25 중량% 이상으로 상대적으로 높아, 모든 고형분 함량에서 소결된 과립은 상대밀도의 96% 이상(이론밀도: 6.04 $g/cm^3$)의 높은 밀도를 갖는다. 소결된 과립의 밀도는 양호한 구형도와 함께 고형분 함량이 77.25~80.25 중량% 일 때 가장 높은 값을 나타내었다.

[0134] 결과적으로 고형분 함량이 높은 공급 슬러리를 분무할 때 큰 액적이 건조되어 큰 과립이 된다. 도 3의 (a) 및 (b)에 표시된 것처럼, 고형분 함량이 낮은 공급 슬러리에서 생성되는 액적에 비해 액체가 증발할 때 수축이 덜하기 때문이다. 반면, 고형분 함량이 낮을 때는 액적이 작고 수축이 많아 과립 크기가 작아진다.

[0136] **2. 볼밀 시간에 따른 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조 및 평가**

[0137] 수율, 구형도 및 기계적 물성이 상대적으로 우수한 YSZ 과립 10㎛ 급에 대한 조건을 최적화하기 위하여 슬러리 고형분 함량을 77.25 중량%으로 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 제조하여 물성 평가를 진행하였다. 볼밀링 시간에 따른 슬러리의 유동 거동에 미치는 탈응집 정도를 조사하기 위해 슬러리의 점도, 소결한 과립의 밀도, 소결 후 크기 분포 및 건조 과립의 형태를 확인하였다.

[0139] 도 4의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 볼밀 시간에 따른 점도 및 소결된 과립의 밀도를 나타내는 그래프이다.

[0140] 도 4의 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 볼밀 시간에 따른 과립의 입경 분포를 나타내는 그래프이다.

[0141] 도 4의 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 볼밀 시간에 따른 과립의 입경 및 스팬 값을 나타내는 그래프이다.

[0142] 도 5의 (a) 내지 (e)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 볼밀 시간이 각각 1h, 4h, 24h, 40h 및 64h인 경우의 SEM 이미지이다.

[0144] 도 4의 (a) 및 도 5의 (a)를 참조하면, 볼밀 시간 1시간에서의 점도는 상대적으로 낮게 나타났으며, 단계에서는 분말이 큰 덩어리로 응집되어 분무건조 후 약 50㎛ 크기의 큰 타원형 과립이 형성되었다.

[0145] 도 4의 (b)를 참조하면, 입자 크기가 작을수록 주어진 부피에서 입자의 수가 많아지게 되고, 그 결과 입자 표면적이 초기보다 수십 배나 커져서 점도가 높아질 수 있음을 소결 후 과립의 크기 분포 변화에 의해 확인할 수 있다. 1시간 동안 볼밀 후 분무 건조된 과립은 약 11㎛에 집중된 미세한 입자의 1차 집단과 초기 응집된 입자로 인해 약 50㎛에 중심을 둔 거친 입자의 2차 집단을 보여주었다. 볼밀 시간이 길어질수록 거친 입자의 개체수는

줄어들고 미립자의 크기는 작아져 뭉친 원분말이 파괴되었음을 알 수 있다.

[0146] 또한, 도 4의 (c)를 참조하면, 24시간 후에 거친 입자가 사라질 때까지 스팬 값이 감소한다. 볼밀 시간을 4시간에서 64시간으로 변화하면 슬러리의 유동성이 현저하게 됨을 알 수 있다. 구체적으로, 망상 구조 내부에 갇힌 액체의 일부가 방출되고, 보다 질서 있는 구조가 형성되며, 점도가 낮아진다. 한편, 분무 건조된 과립의 입자 크기 및 크기 분포는 볼밀 시간이 24시간에서 64시간으로 증가함에 따라 크게 변화하지 않았다. 결론적으로, 슬러리 내에 균일한 구조가 형성되고 유동성이 더욱 향상되어, 도 5의 (c) 내지 (d)에 나타난 바와 같이 미세 과립이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0148] 도 4의 (a)를 참조하면, 과립의 밀도는 점도와 반대되는 경향을 보인다. 초기 입자의 큰 덩어리는 건조 중에 강하게 응집되어 분무 건조된 과립이 1시간에 97.8%의 높은 밀도를 나타내는 것으로 사료된다. 4시간의 볼밀에서 응집된 고형물 함량과 현탁액의 낮은 분산성 및 유동성으로 인해 밀도가 감소했다. 볼밀 시간 24시간에서 초기 분말의 거의 모든 덩어리가 사라졌고, 규칙적인 구조를 가진 잘 분산된 슬러리는 초기 조건과 비교하여 과립 내에서 더 조밀한 입자 패킹을 가짐을 확인할 수 있다. 결론적으로, 볼밀 시간이 64시간까지 증가함에 따라 밀도는 99.8%(6.03g/$cm^3$)에 도달했다.

[0150] **3. 분무 건조 공정의 분무 압력에 따른 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조 및 평가**

[0151] 수율, 구형도 및 기계적 물성이 상대적으로 우수한 YSZ 과립 10㎛ 급에 대한 조건을 최적화하기 위하여 슬러리 고형분 함량을 77.25 중량%으로 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 제조하여 물성 평가를 진행하였다.

[0152] 슬러리 조성물의 분무 건조 시의 분무 압력을 100, 200 및 250kPa로 변화하여 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 제조하였다.

[0153] 도 6의 (a) 내지 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 분무 건조 시 분무 압력이 각각 100 kPa, 200 kPa 및 250 kPa인 경우의 SEM 이미지이다.

[0154] 도 6의 (d)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 분무 건조 시 분무 압력에 따른 과립의 입경 및 스팬 값을 나타내는 그래프이다.

[0155] 분무 압력에 따라 달라지는 스팬 값은 도 6에서와 같이 크기가 일정한 비율로 변화하기 때문에 일정하였다. 또한, 노즐 직경의 영향을 확인하였으나, 노즐 직경 0.71 및 0.41mm에 따라 사이클론 챔버에서 획득한 과립의 크기 변화에는 영향을 미치지 않았다. 10㎛ 급 크기의 과립을 형성하려면 장비에서 허용되는 250 kPa의 최고 분무 압력이 더 적합하나, 약 10㎛의 낮은 스팬 값을 갖는 균일한 과립을 형성하기 위해서는 슬러리의 안정성 조건을 조절해야 함을 확인하였다.

[0157] **4. 분산제 및 pH에 따른 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 제조 및 평가**

[0158] 수율, 구형도 및 기계적 강도 물성이 상대적으로 우수한 YSZ 과립 10㎛ 급에 대한 조건을 최적화하기 위하여 슬러리 고형분 함량을 77.25 중량%으로 이트리아 안정화 지르코니아 과립을 제조하여 물성 평가를 진행하였다.

[0159] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 분산제 함량에 따른 제타 포텐셜(zeta potential) 값 및 점도를 나타내는 그래프이다.

[0160] 도 8의 (a) 및 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 분산제 함량이 각각 1 중량% 및 2 중량%인 경우의 SEM 이미지이다.

[0161] 도 8의 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 분산제 함량에 따른 과립의 입경 분포를 나타내는 그래프이다.

[0162] 도 8의 (d)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 분산제 함량에 따른 분획 수율을 나타내는 그래프이다.

[0164] 도 7을 참조하면, 적절한 분산제의 양을 결정하기 위해 0.5 내지 2 중량%의 범위에서 슬러리의 제타 포텐셜과 점도를 측정했다. 제타 포텐셜 값은 분산의 가능한 동작을 나타내며 높은 값은 서스펜션 안정성과 관련이 있고, 슬러리의 안정성은 초소형 과립에 매우 중요하며, 탈응집 공정의 효율성을 높이는 데에도 중요하다.

[0165] 입자의 제타 포텐셜이 0인 분말의 등전점(IEP)에서 입자 간의 인력 상호 작용이 방해받지 않고 슬러리가 가장 응집된 상태에 도달한다. 결과적으로 IEP 값에서 먼 영역의 YSZ 표면 전하는 입자 사이에 반발력을 유도하여 슬러리를 분산 상태로 유지하기에 충분할 것으로 예측되었다. 가장 낮은 제타 포텐셜로 최적의 잠재적 안정성을 제공하는 분산제의 양은 1 중량%로, 제타 포텐셜이 가장 낮은 부분에서 강한 반발력으로 분말이 퍼지기 때문에 점도가 낮은 것으로 보인다. 이는 점도와 분산제의 양 사이에 상관관계가 있음을 보여준다.

[0166] 결론적으로, 슬러리의 분산 및 안정화를 위한 최적의 분산제 양은 1 중량%일 수 있음을 확인하였다.

[0168] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 pH에 따른 제타 포텐셜 값을 나타내는 그래프이다.

[0169] 1 중량%의 분산제를 포함하는 슬러리에 대한 최적의 pH를 도출하기 위해, 제타 포텐셜에 대한 pH의 영향을 확인하였다. 약산성 분산제 및 원료 분말로 인해 pH 조정 없이 제조된 슬러리의 pH는 6.5였다. 일반적으로 안정적인 pH 영역을 가진 IEP에서 가장 먼 제타 포텐셜은 알칼리성 부분에서 발견된다. 이는 산성 pH에서 음이온성 고분자 전해질 분산제가 해교제(탈점착제)의 해리 정도를 크게 감소시켜 흡착 효율을 떨어뜨리기 때문이다. 도 9를 참조하면, pH 8 이상에서 제타 포텐셜은 30 ㎷ 이상으로 잘 분산된 슬러리를 얻었음을 확인할 수 있다.

[0171] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 pH에 따른 터비스캔 프로파일을 나타내는 그래프이다.

[0172] 슬러리의 안정성을 조사하기 위해, Turbiscan Lab Expert stability analyzer를 이용하였다. 터비스캔은 단기간에 안정성을 연구하는 동시에 정제, 합체, 응집 및 침전을 포함한 불안정화 동역학에 대한 정보를 제공하는 잠재적으로 유망한 방법이다. 액적 부피 분율(이동) 또는 평균 크기(유착)의 변화를 기반으로 시간의 함수로 측정된 후방 산란(BS) 신호의 변화를 원통형 셀을 따라 10분마다 12시간 동안 수행했다.

[0173] 도 10을 참조하면, pH 6.5에서 급격한 침강과 응집으로 인해 바닥보다 약간 높은 높이에서 형성되는 델타 BS에 상당한 변화가 있다. 그러나 pH 8.5에서는 약간의 침전만 발생하였다. 슬러리의 분산 안정성이 향상되었기 때문에 pH가 10.5로 증가함에 따라 침전층의 두께도 감소하였다. 결론적으로, 안정화된 슬러리의 pH는 10.5일 수 있음을 확인할 수 있다.

[0175] **5. 10 ㎛ 급 YSZ 과립의 구형도 및 크기 분포 평가**

[0176] 도 11의 (a) 및 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 10㎛ 급 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 SEM 이미지이다.

[0177] 도 11의 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 10 내지 20㎛ 시빙 전후의 입경 분포를 나타내는 그래프이다.

[0178] 도 11의 (d)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 직경에 따른 시빙 후의 분획 수율을 나타내는 그래프이다.

[0180] 도 11의 (a) 및 (b)를 참조하면, 슬러리 조성물의 조건이 고형분 함량 77.25 중량%, 볼밀 시간 64 h, 분산제 함량 1 중량%, pH 10.5인 경우, 250kPa에서의 분무 조건에서 10 내지 20㎛ 메쉬로 소결 및 체질 후 과립의 형태를 나타낸 것이다.

[0181] 과립의 평균 입경은 균일한 크기로 10.6㎛ 이었으며 ImageJ 소프트웨어를 사용하여 1.84㎛ 만 변경되었다. 하기 계산식을 이용하여 과립 100개의 반경을 측정하여 구형도를 계산하였다. $d_s$는 최대 축 길이의 비율, $d_L$은 과립의 최소 축 길이이다. 계산된 구형도는 97.17%로 우수한 값을 나타내었다.

[0182] $$Sphericitiy(\%)=\frac{d_s}{d_L}*100$$

[0184] 도 11의 (c)를 참조하면, 10 내지 20㎛ 메쉬로 시빙(체질)한 후 크기 분포의 $D_{50}$은 평균 10.18㎛로, 유사한 결과를 나타냈다. 또한, 10 내지 20㎛에서 시빙한 후 분획 수율은 80.01%로 pH를 제어하기 전의 조건(도 8의 (d), 67.65 %)에 비해 40% 증가함을 확인하였다.

[0186] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 제조용 슬러리 조성물의 분산제 함량 및 pH 조건에 따른 직경 및 스팬 값을 나타내는 그래프이다.

[0187] 도 12를 참조하면, 과립의 크기 및 크기 분포에 대한 슬러리 안정성의 영향을 확인할 수 있다. 분산제 양과 pH 조건을 조절하기 전의 결과에 비해, 과립의 큰 크기의 분포가 크게 감소하였으며, 분산제 양과 pH 조건 조절로 보다 잘 분산된 슬러리를 사용하여 균일한 크기의 더 작은 과립을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0189] **6. 10㎛ 급 YSZ 과립의 기계적 강도 특성 평가**

[0190] 상술한 슬러리 조건 및 분무 건조 공정 조건을 최적화하여 제조된 우수한 구형도, 높은 수율을 갖는 10㎛급 YSZ 과립의 기계적 특성을 나노인덴테이션(Nanoindentation) 테스트로 평가하였다. 나노인덴테이션 테스트 전에 과립을 검은색 에폭시 수지(Struers, DuroFast, Denmark)에 내장시켰다. 이어서 용융된 수지를 열 프레스(F = 10 kN, T = 180℃ 10분간)하였다. 과립의 표면은 초미세 1000, 2000, 4000 grit SiC 종이를 순서대로 사용하여 2 ㎛의 거칠기로 연마하였다. 장착된 시편의 표면 거칠기는 3D 측정 레이저 현미경(Olympus™LEXT)을 사용하여 분석되었다. 기계적 테스트는 다이아몬드 Berkovich 팁(각도 142.3° 및 팁 진원도 r ≤ 100nm) 인덴터를 사용하여 하중 5-20mN의 Anton Paar 나노인덴터(NHT3, Anton Paar, Austria) 시스템에서 수행되었다. 로딩 및 언로딩 속도는 모두 10.0 Hz였으며, 최대 부하에서의 유지 시간은 3s였다. 평균 경도 및 탄성 계수 값은 10개의 압입 실험을 통해 결정되었다.

[0192] 도 13의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 기계적 특성 평가를 위한 3D surface roughness analysis 이미지이다.

[0193] 도 13의 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립의 기계적 특성 평가 시 경도 및 탄성률을 나타내는 그래프이다.

[0194] 도 13의 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 과립 및 에폭시의 기계적 특성 평가 시 load-displacement 곡선을 나타내는 그래프이다.

[0196] 나노인덴테이션에서, 다이아몬드 팁은 시편에 주어진 최대 깊이 또는 하중으로 압입된 후 제거되며, 동시에 인덴터의 하중과 변위도 기록된다. 이러한 load-depth(깊이) 곡선에서 시편의 경도(H) 및 영률(E)은 Oliver 및 Pharr 방법을 사용하여 분석할 수 있다. YSZ의 포아송 비율은 0.2540이며 영률을 결정하는 데 필요하다. 정확한 측정을 위해 연마된 시편의 표면을 3D surface roughness analysis를 이용하여 확인하였으며, 그 값은 2㎛ 미만이었다. (도 13의 (a))

[0197] 서로 다른 나노인덴터 하중에서 나노인덴테이션 시험을 위한 최적의 조건을 조사하기 위해 경도와 탄성 계수를 분석했다. 도 13의 (b) 및 (c)를 참조하면, 가장 높은 경도는 10mN에서 관찰되고, 하중이 20mN으로 증가하면 탄성 계수는 증가하지만 경도는 감소하여 측정은 10mN에서 수행되었다. 측정 결과, YSZ 과립은 각각 19.19 및 206.68 GPa의 우수한 경도 및 탄성 계수를 갖는다. 에폭시 폴리머의 경도와 탄성 계수는 각각 3.63과 25.78 GPa 이었고, YSZ 펠릿과 코팅된 필름의 이전 나노인덴테이션 검사는 각각 24.7 및 257 GPa의 경도와 각각 7.23 및 122 GPa의 영률을 나타냈다. 기존의 연구에서 YSZ 과립의 경도와 영률은 20㎛ 크기의 과립에서 26.77 및 210.19 GPa 였다. 이러한 결과는 높은 표면적으로 인해 폴리머에 의해 더 많은 영향을 받음에도 불구하고 낮은 결과가

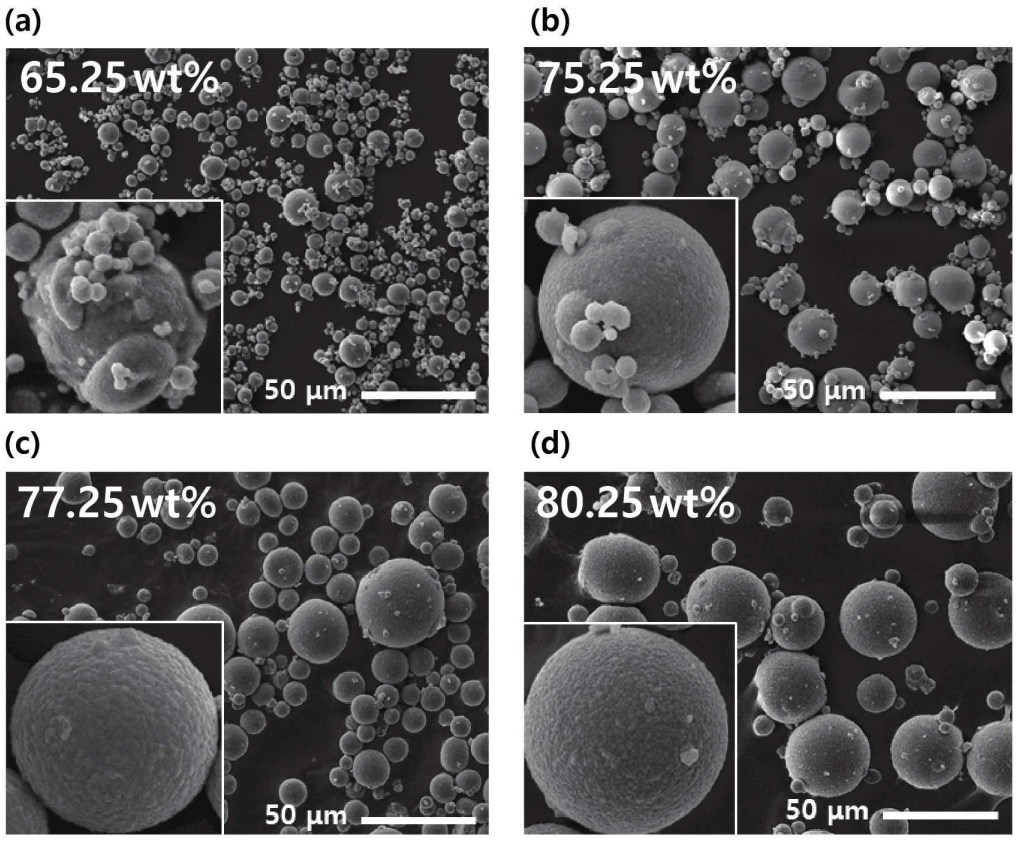
아니며, 크기가 더 작고 필름이나 펠렛 형태가 아니더라도 상대적으로 높은 값을 나타낸다.

[0199] 상술한 바와 같이 본원에서는 고밀도의 구형 세라믹 과립을 원하는 초소형 크기 및 크기 분포를 달성할 수 있었다. 본원에서는 슬러리를 분무 건조(spray-drying)하여 고형분 함량이 77 중량부를 초과하는 고밀도 구형 과립을 제조하였다. 또한, 탈응집 시간을 64 시간으로 최적화하여 거의 모든 응집체를 분해하여 적절한 유동성을 제공하고 분산성을 개선하여 과립 크기를 줄이고 크기 분포를 좁힐 수 있었다. 분산성을 유지하기 위한 최적의 슬러리 조건은 분산제 1 중량부와 입도 분포에 가장 큰 영향을 미치는 강한 염기성 pH였다. 따라서, 본원에서는 분무 건조에 의한 최적의 과립 제조 공정에 의해, 10.6 μm 크기의 3 mol% 이트리아 안정화 지르코니아 과립은 99.83% 밀도, 97.17% 구형도 및 균일한 크기로 10 내지 20㎛에서 분획 수율 80.01%로 합성되었다. 이러한 조밀한 과립은 펠렛 및 필름 유형보다 각각 19.19 GPa 및 206.68 GPa의 상당히 높은 경도 및 모듈러스 값을 갖는 것으로 나타났다. 본원에 의해 분무 건조 동안 슬러리와 세라믹 과립의 크기 분포 범위 사이의 관계가 입증되었다.

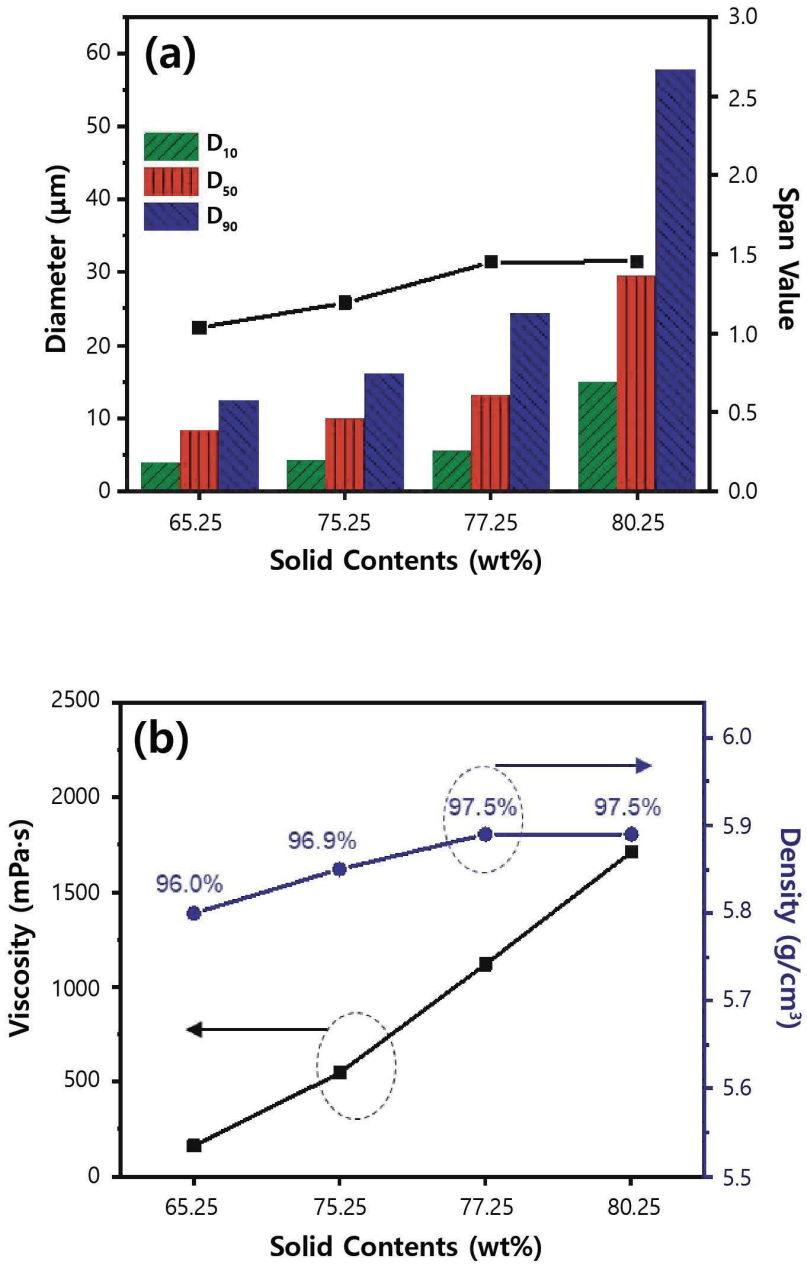
[0201] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

## 도면

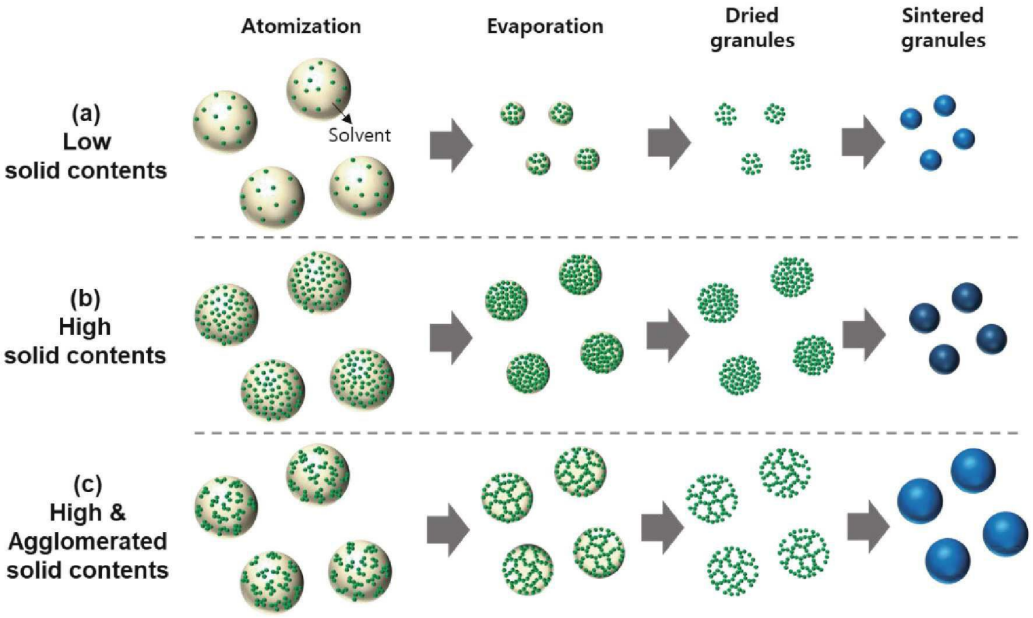
### 도면1



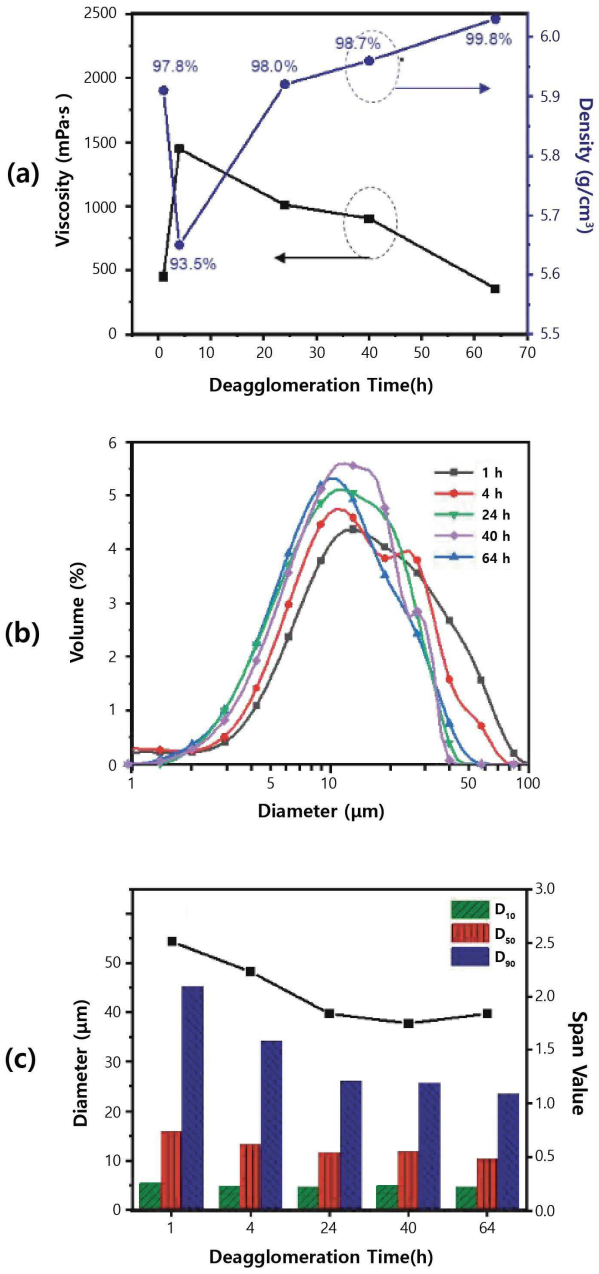
도면2


(a)
D10
D50
D90
Diameter (μm)
Span Value
Solid Contents (wt%)
65.25
75.25
77.25
80.25
(b)
96.0%
96.9%
97.5%
97.5%
Viscosity (mPa·s)
Density (g/cm³)
Solid Contents (wt%)

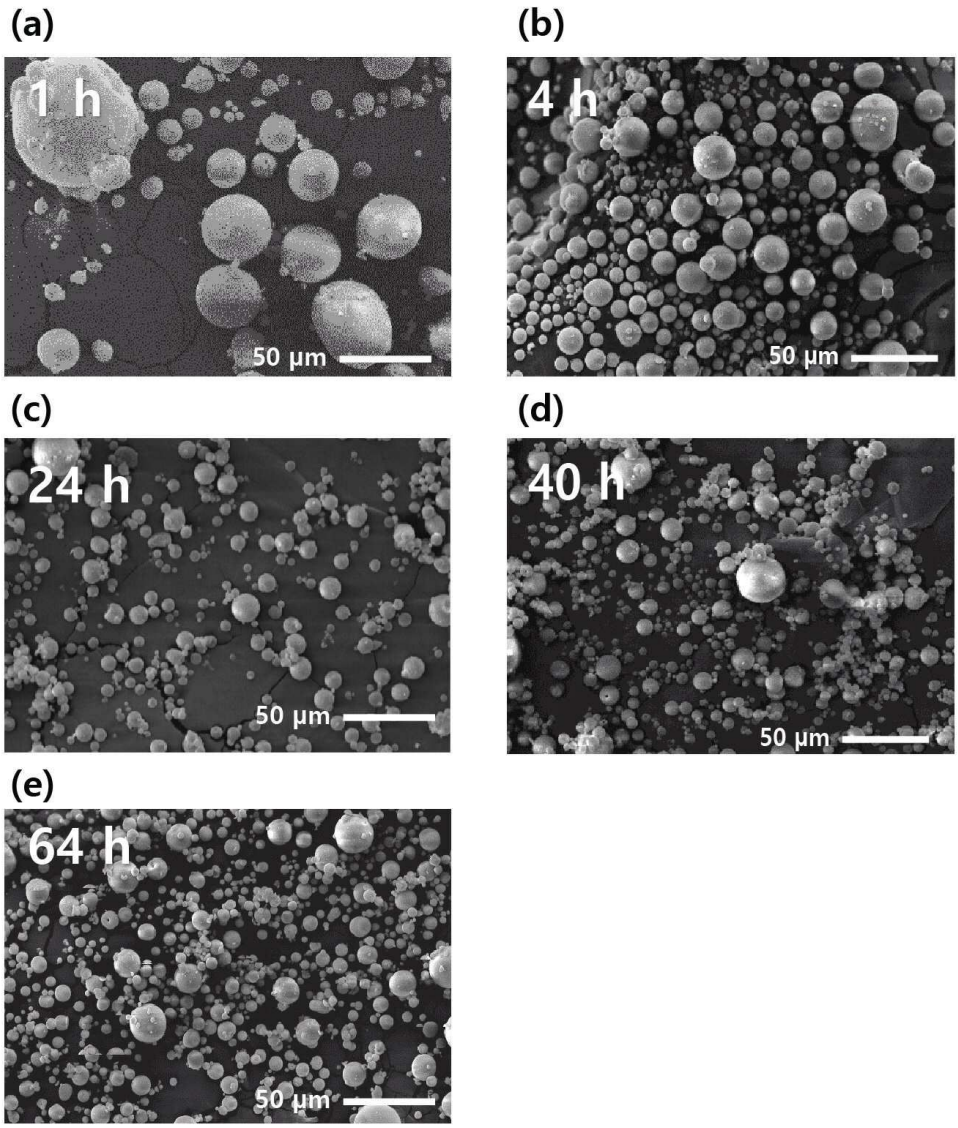
도면3


Atomization
Evaporation
Dried granules
Sintered granules
(a) Low solid contents
Solvent
(b) High solid contents
(c) High & Agglomerated solid contents

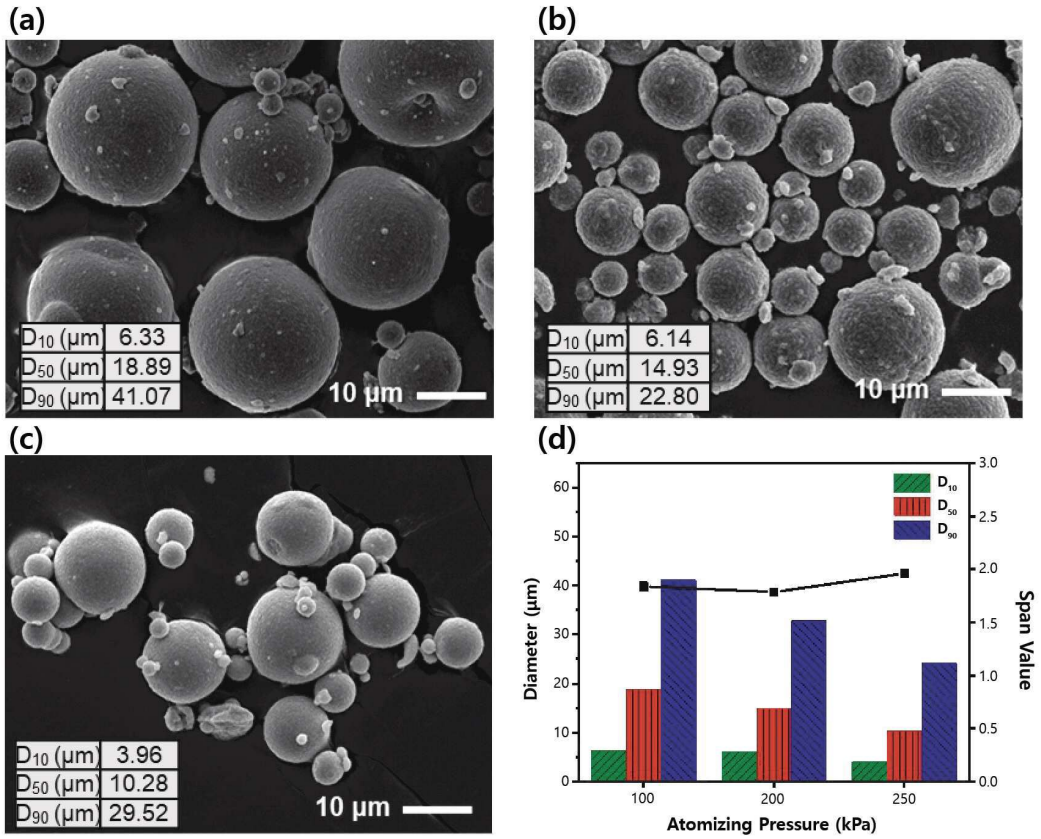
도면4


(a)
Viscosity (mPa·s )
Density (g/cm³)
Deagglomeration Time(h)
97.8%
98.0%
98.7%
99.8%
93.5%
(b)
Volume (%)
Diameter (μm)
1 h
4 h
24 h
40 h
64 h
(c)
Diameter (μm)
Span Value
Deagglomeration Time(h)
D10
D50
D90

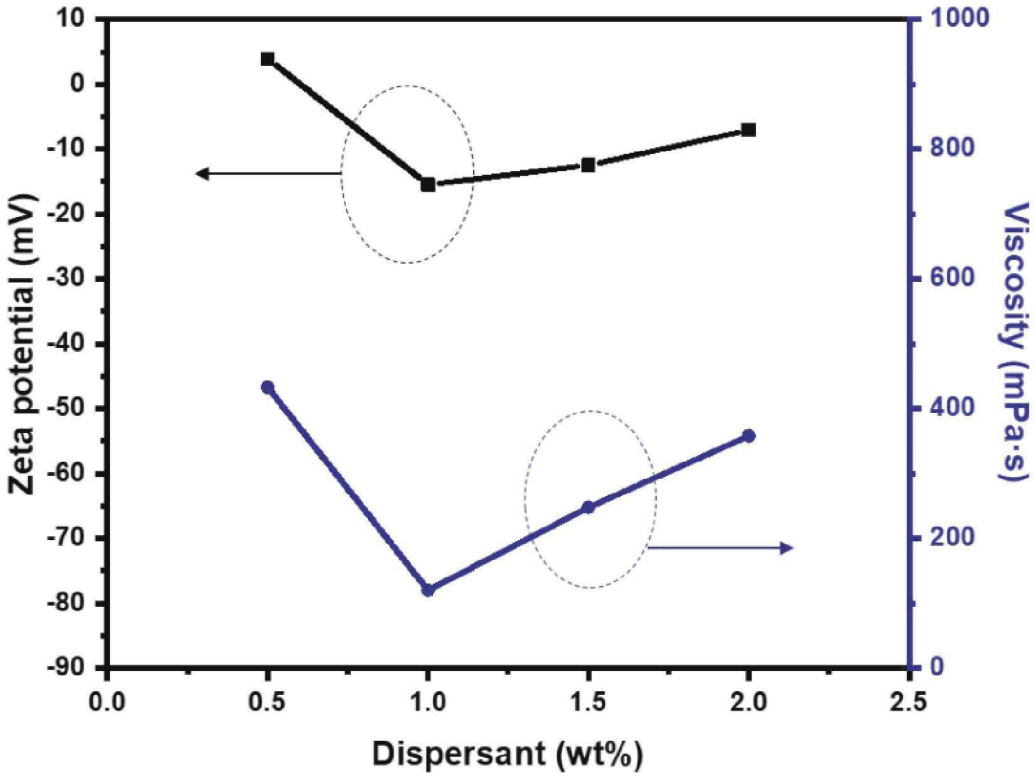
도면5



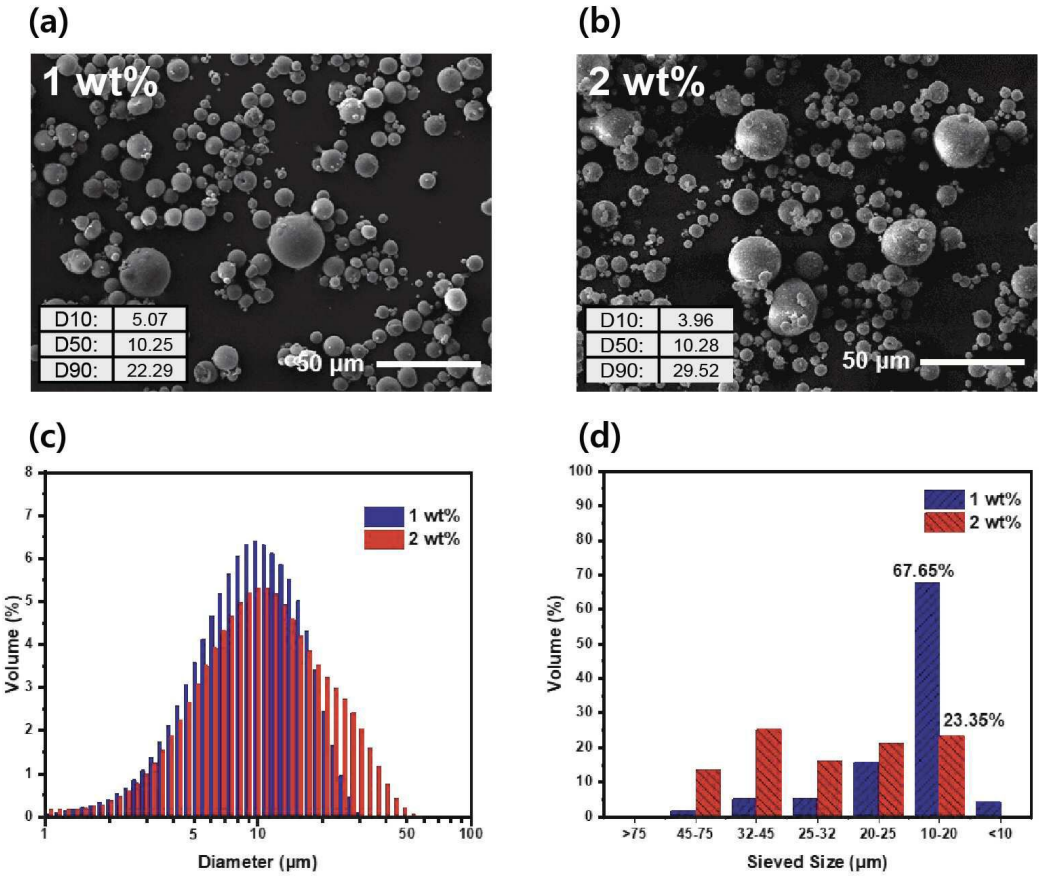
도면6


(a)
D10 (μm) 6.33
D50 (μm) 18.89
D90 (μm) 41.07
10 μm
(b)
D10 (μm) 6.14
D50 (μm) 14.93
D90 (μm) 22.80
10 μm
(c)
D10 (μm) 3.96
D50 (μm) 10.28
D90 (μm) 29.52
10 μm
(d)
D10
D50
D90
Diameter (μm)
Span Value
Atomizing Pressure (kPa)
0
10
20
30
40
50
60
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
100
200
250

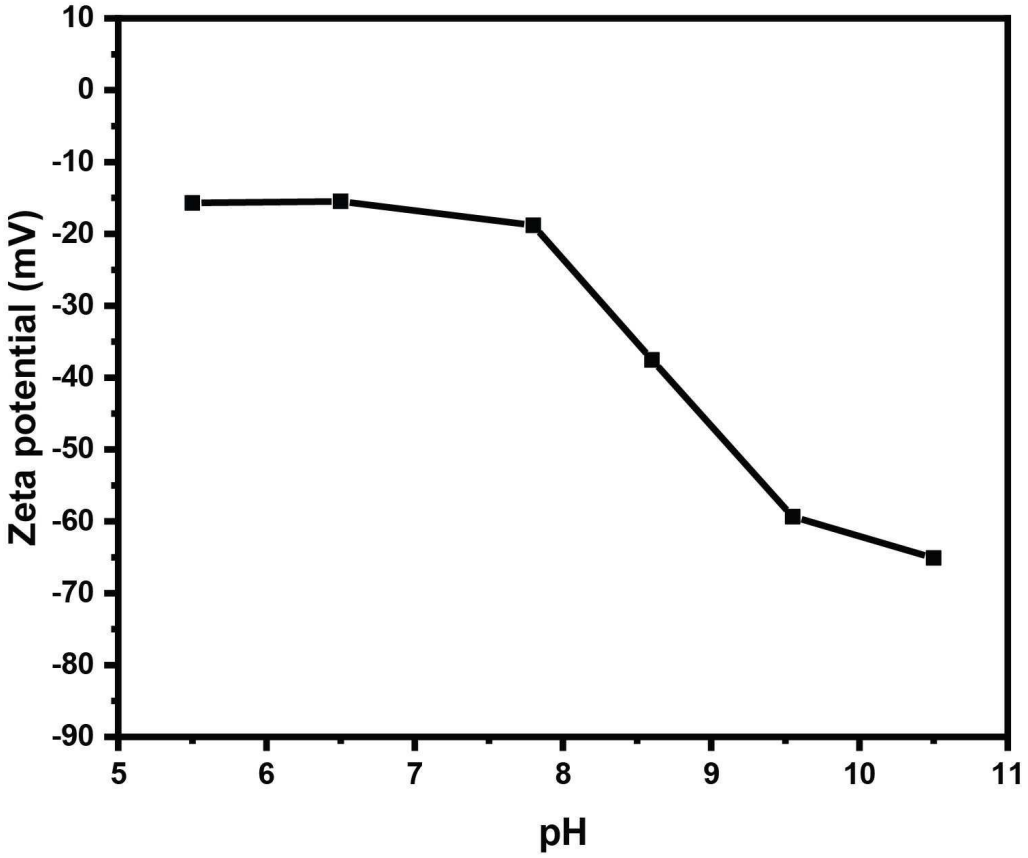
도면7


Zeta potential (mV)
Viscosity (mPa·s)
Dispersant (wt%)
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
1000
800
600
400
200
0
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5

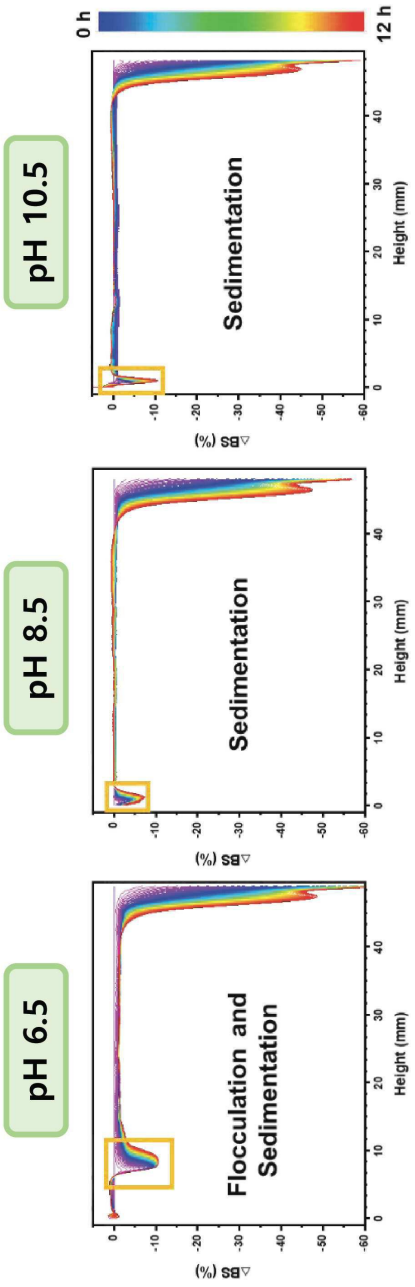
도면8


(a)
1 wt%
D10: 5.07
D50: 10.25
D90: 22.29
50 μm
(b)
2 wt%
D10: 3.96
D50: 10.28
D90: 29.52
50 μm
(c)
1 wt%
2 wt%
Volume (%)
Diameter (μm)
(d)
1 wt%
2 wt%
67.65%
23.35%
Volume (%)
>75
45-75
32-45
25-32
20-25
10-20
<10
Sieved Size (μm)

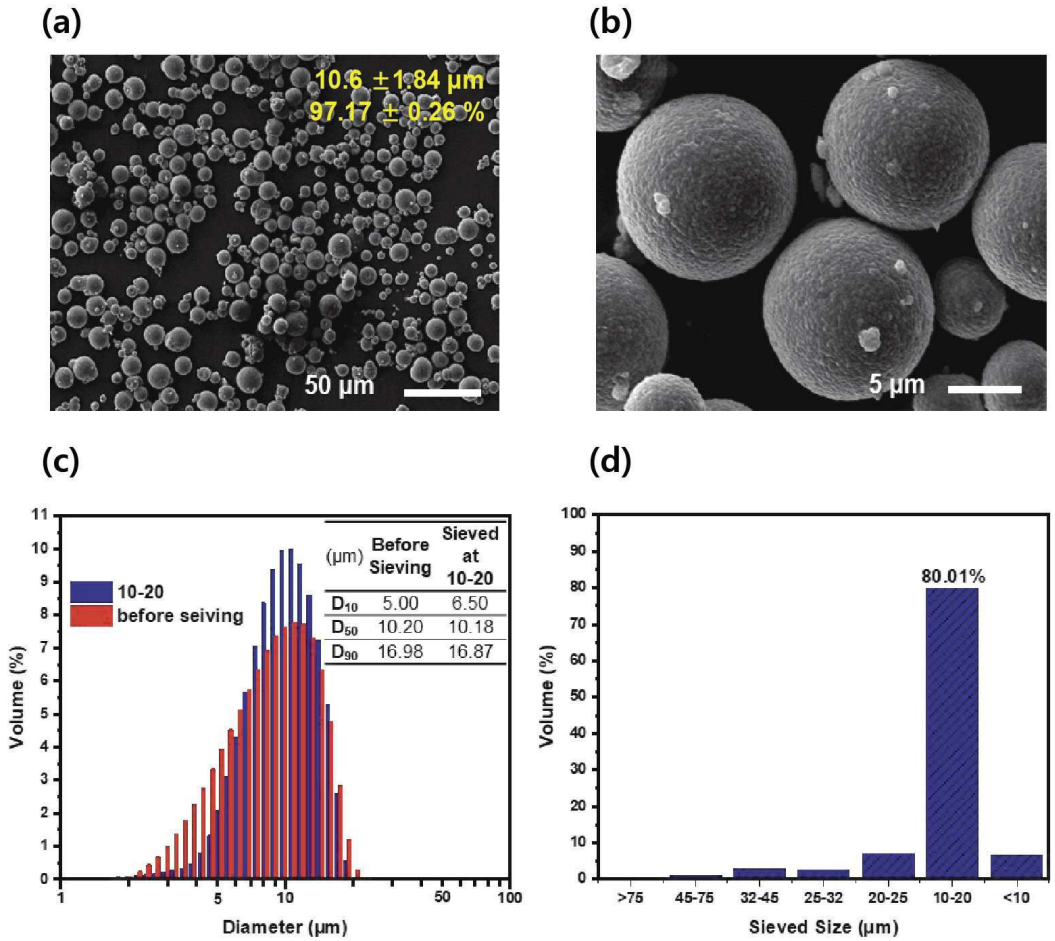
도면9



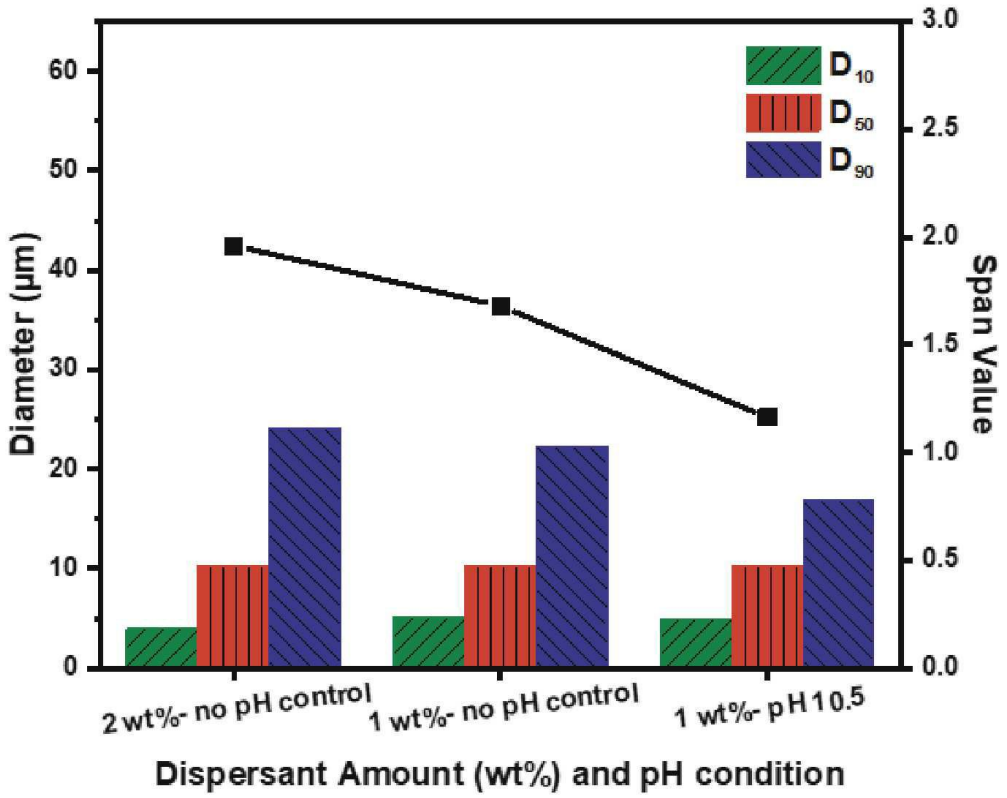
도면10


0 h
12 h
pH 10.5
Sedimentation
Height (mm)
ΔBS (%)
pH 8.5
Sedimentation
Height (mm)
ΔBS (%)
pH 6.5
Flocculation and Sedimentation
Height (mm)
ΔBS (%)

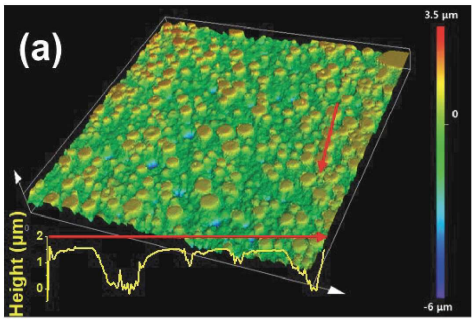
도면11

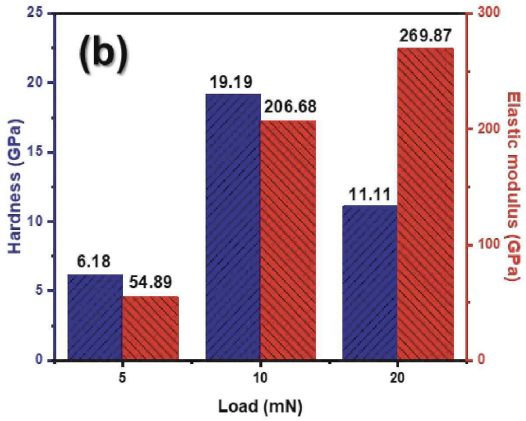

(a)
10.6 ± 1.84 μm
97.17 ± 0.26 %
50 μm
(b)
5 μm
(c)
10-20
before seiving
(μm) Before Sieving Sieved at 10-20
D10 5.00 6.50
D50 10.20 10.18
D90 16.98 16.87
Volume (%)
Diameter (μm)
(d)
80.01%
Volume (%)
>75 45-75 32-45 25-32 20-25 10-20 <10
Sieved Size (μm)

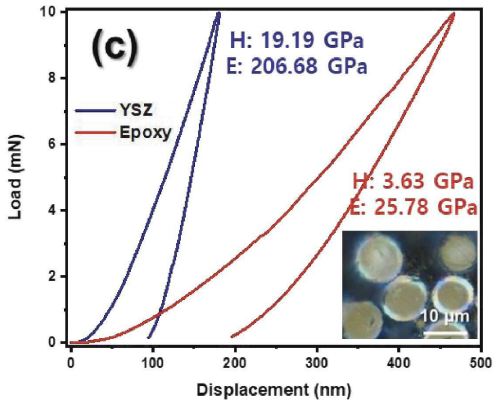
도면12


Diameter (μm)
Span Value
D10
D50
D90
0
10
20
30
40
50
60
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
2 wt%- no pH control
1 wt%- no pH control
1 wt%- pH 10.5
Dispersant Amount (wt%) and pH condition

도면13


(a)
3.5 μm
0
-6 μm
Height (μm)
2
1
0


(b)
Hardness (GPa)
Elastic modulus (GPa)
6.18
54.89
19.19
206.68
11.11
269.87
Load (mN)
5
10
20


(c)
H: 19.19 GPa
E: 206.68 GPa
YSZ
Epoxy
H: 3.63 GPa
E: 25.78 GPa
10 μm
Load (mN)
Displacement (nm)